

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6551597号  
(P6551597)

(45) 発行日 令和1年7月31日 (2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日 (2019.7.12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/102 (2014.01)

C O 9 D 11/102

C O 9 D 11/38 (2014.01)

C O 9 D 11/38

C O 9 D 11/52 (2014.01)

C O 9 D 11/52

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

請求項の数 22 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-502124 (P2018-502124)  
 (86) (22) 出願日 平成28年7月6日 (2016.7.6)  
 (65) 公表番号 特表2018-523722 (P2018-523722A)  
 (43) 公表日 平成30年8月23日 (2018.8.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/041046  
 (87) 国際公開番号 W02017/014945  
 (87) 国際公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)  
 審査請求日 平成30年5月2日 (2018.5.2)  
 (31) 優先権主張番号 62/193,973  
 (32) 優先日 平成27年7月17日 (2015.7.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003986  
 日産化学株式会社  
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号  
 (74) 代理人 110001508  
 特許業務法人 津国  
 (72) 発明者 ワン, ジン  
 アメリカ合衆国、ペンシルベニア 150  
 44、ギブソニア、タイバーン・ウッズ・  
 ドライブ 208  
 (72) 発明者 リ, セルゲイ・ビー  
 アメリカ合衆国、ペンシルベニア 151  
 16、グレンショウ、ミドル・ロード 2  
 318

最終頁に続く

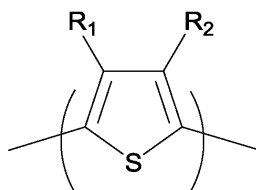
(54) 【発明の名称】 有機電子デバイスに使用するのに適した金属ナノ粒子を含有する非水性インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 式(I)

【化12】



(I)

10

[式中、

$R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、若しくは  $-O-[Z-O]_p-R_e$  (式中、Zは、ハロゲン化されていてもよいヒドロカルビレン基であり、pは、1以上であり、 $R_e$ は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである。)であるか、又は

$R_1$  は、スルホン酸基 ( $-SO_3H$ ) であり、 $R_2$  は、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、若しくは  $-O-[Z-O]_p-R_e$  (式中、Z、p及び $R_e$ は、前記と同じ意味を有する。)である。]

20

に従った繰返し単位を含むポリチオフェンと、

(b) 酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、酸化バナジウム (V) ( $V_2O_5$ )、三酸化タングステン ( $WO_3$ )、又はそれらの混合物を含む、1つ以上の金属ナノ粒子と、

(c) 1つ以上の有機溶媒を含む液状担体とを含む、非水性インク組成物。

【請求項2】

前記  $R_1$  及び  $R_2$  が、それぞれ独立して、H、フルオロアルキル、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$  (式中、各々の  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、及び  $R_d$  は、それぞれ独立して、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり、 $R_e$  は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり、 $p$  は、1、2、又は3である。)、若しくは  $-OR_f$  (式中、 $R_f$  は、アルキル、又はアリールである。) であるか、又は

前記  $R_1$  がスルホン酸基であり、前記  $R_2$  が、フルオロアルキル、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$  (式中、 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$  及び  $p$  は、前記と同じ意味を有する。)、又は  $-OR_f$  (式中、 $R_f$  は、前記と同じ意味を有する。) である、請求項1記載の非水性インク組成物。

【請求項3】

前記  $R_1$  が、Hであり、前記  $R_2$  が、H以外である、請求項1又は2記載の非水性インク組成物。

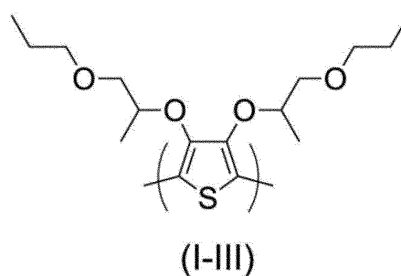
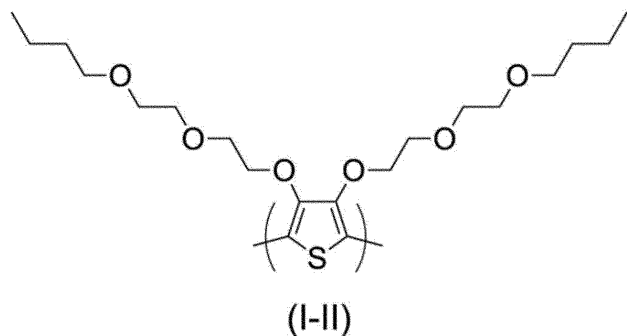
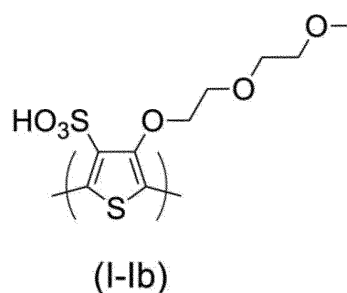
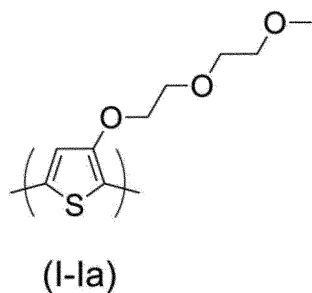
【請求項4】

前記  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、及び  $R_d$  が、それぞれ独立に、H、( $C_1 - C_8$ ) アルキル、( $C_1 - C_8$ ) フルオロアルキル、又はフェニルであり、前記  $R_e$  が、( $C_1 - C_8$ ) アルキル、( $C_1 - C_8$ ) フルオロアルキル、又はフェニルである、請求項2記載の非水系インク組成物。

【請求項5】

前記繰返し単位が、下記式 (I-Ia) ~ (I-III) からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1記載の非水系インク組成物。

【化13】



【請求項6】

前記繰返し単位が、前記式 (I-II) 及び式 (I-III) からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項5記載の非水系インク組成物。

【請求項7】

前記液状担体中に存在する水の総量が5質量%以下である、請求項1～6のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【請求項8】

前記液状担体が、1種または2種以上の有機溶媒のみからなる、請求項1～6のいずれか一項記載の非水系インク組成物。

【請求項9】

前記液状担体が、2種以上の有機溶媒のみからなる、請求項8記載の非水系インク組成物。

【請求項10】

式(I)に従った繰返し単位を含む前記ポリチオフェンが、ドーパントによりドーブされている、請求項1～9のいずれか一項記載の非水性インク組成物。

10

【請求項11】

前記ドーパントが、テトラアリールボラートを含む、請求項10記載の非水性インク組成物。

【請求項12】

前記ドーパントが、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(TPFB)を含む、請求項11記載の非水性インク組成物。

【請求項13】

前記1つ以上の金属ナノ粒子が、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )を含む、請求項1記載の非水性インク組成物。

20

【請求項14】

前記金属ナノ粒子が、1つ以上の有機キャッピング基を含む、請求項1～13のいずれか一項記載の非水性インク組成物。

【請求項15】

前記金属ナノ粒子の量が、前記金属ナノ粒子と、ドーブされている前記ポリチオフェン及びドーブされていない前記ポリチオフェンとを合わせた重量に対して、1wt%～90wt%である、請求項1～14のいずれか一項記載の非水性インク組成物。

【請求項16】

1) 基板を、請求項1～15のいずれか一項記載の非水性インク組成物でコーティングする工程；及び

30

2) 基板上のコーティングをアニーリングすることにより、正孔輸送薄膜を形成する工程を含む、正孔輸送薄膜の形成方法。

【請求項17】

25～300℃でアニーリングする、請求項16記載の方法。

【請求項18】

請求項16又は17記載の方法により形成された、正孔輸送薄膜。

【請求項19】

380～800nmの波長を有する光の透過率が少なくとも85%である、請求項18記載の正孔輸送薄膜。

40

【請求項20】

5nm～500nmの膜厚を有する、請求項18又は19記載の正孔輸送薄膜。

【請求項21】

請求項18～20のいずれか一項記載の正孔輸送薄膜を含むデバイス。

【請求項22】

OLED、OPV、トランジスタ、キャパシタ、センサ、トランスデューサ、薬剤放出デバイス、エレクトロクロミックデバイス、又はバッテリーデバイスである、請求項21記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

## [ 関連出願の相互参照 ]

この出願は、2015年7月17日に出願された米国仮出願第62/193,973号の優先権を主張する。この出願の内容全体は、この参照により本明細書に明示的に組み入れられる。

## 【 0 0 0 2 】

## [ 発明の分野 ]

本開示は、ポリチオフェンポリマーと、金属ナノ粒子とを含む非水性インク組成物、及び、例えば、有機電子デバイスにおけるその使用に関する。

## 【 0 0 0 3 】

## [ 背景 ]

有用な進歩が、省エネルギーデバイス、例えば、有機系有機発光ダイオード(OLED)、ポリマー発光ダイオード(PLED)、リン光有機発光ダイオード(PHOLED)、及び有機光電池デバイス(OPV)等になされているが、更なる改善が、より良好な材料処理及び/又は商品化に向けたデバイス性能を提供するのに未だに必要とされている。例えば、有機電子デバイスに使用される1つの有望な種類の材料は、導電性ポリマーである。同ポリマーは、例えば、ポリチオフェンを含む。しかしながら、そのニュートラル及び/又は導電状態でのポリマーの純度、加工性、及び不安定性についての問題が生じるおそれがある。また、種々のデバイスアーキテクチャの交互の層に利用されるポリマーの溶解性(例えば、特定のデバイスアーキテクチャにおいて隣接する層間の直交又は交互の溶解性)に対して、非常に良好な制御を有するのが重要である。例えば、正孔注入層(HIL)及び正孔輸送層(HTL)としても知られているこれらの層は、競合する要求、そして非常に薄いが高品質な薄膜の必要性を考慮すると、困難な問題を提起することがある。

## 【 0 0 0 4 】

典型的なOLEDデバイススタックにおいて、大抵のp型にドーブされたポリマー性HIL、例えば、PEDOT:PSSを含むHILについての屈折率は、約1.5である。一方、発光材料は、一般的には、実質的により高い(1.7以上)屈折率を有する。結果として、更なる内部全反射が、EML/HIL(又はHTL/HIL)及びHIL/ITOの界面で生じ、光抽出効率の低下をもたらす。

## 【 0 0 0 5 】

化合物を種々の用途に適合させ、また種々の化合物、例えば発光層、光活性層、及び電極と共に機能するよう適合させることができるように、正孔注入及び輸送層の特性、例えば、溶解性、熱/化学安定性、及び電子エネルギーレベル(例えば、HOMO及びLUMO)を制御するための、良好なプラットフォームシステムについての現在解決されていない必要性が存在する。良好な溶解性、溶媒抵抗性(intractability)、及び熱安定性が重要である。高い透明性、低い動作電圧、及び/又は高い屈折率を保持しつつ、HIL抵抗率及びHIL層の厚みを調節できることもまた重要である。特定の用途のためにシステムを組み立て、このような特性の必要とされるバランスを提供できることも重要である。

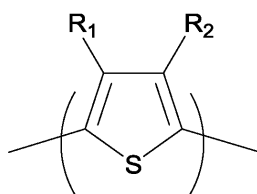
## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 6 】

第1の態様では、本開示は、

(a)式(I)

## 【 化 1 】



(I)

10

20

30

40

50

[ 式中、

$R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は  $-O-[Z-O]_p-R_e$  であり、そしてここで、Z は、場合により、ハロゲン化ヒドロカルビレン基であり、p は、1 以上であり、 $R_e$  は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである]

に従った繰返し単位を含むポリチオフェンと、

(b) 1 つ以上の金属ナノ粒子と、

(c) 1 つ以上の有機溶媒を含む液状担体とを含む、非水性インク組成物に関する。

【0007】

第2の態様では、本開示は、正孔輸送薄膜を形成するための方法であって、

1) 基板を、本明細書に記載の非水性インク組成物でコーティングすることと、

2) 基板上的のコーティングをアニーリングすることにより、正孔輸送薄膜を形成することと

を含む、方法に関する。

【0008】

第3の態様では、本開示は、本明細書に記載の方法により形成された、正孔輸送薄膜に関する。

【0009】

第4の態様では、本開示は、本明細書に記載の正孔輸送薄膜を含むデバイスであり、デバイスが、OLED、OPV、トランジスタ、キャパシタ、センサ、トランスデューサ、薬剤放出デバイス、エレクトロクロミックデバイス、又はバッテリーデバイスである、デバイスに関する。

【0010】

本発明の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおいて、HILの電気的特性、例えば、抵抗率を調節する能力を提供することである。

【0011】

本発明の別の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおいて、薄膜厚を調節し、可視スペクトルにおける高い透明性又は低い吸光度(透過率 90% T 超)を保持する能力を提供することである。

【0012】

本発明の更に別の目的は、本明細書に記載の組成物を含むデバイスにおいて、薄膜厚及び可視スペクトルにおける高い透明性又は低い吸光度(透過率 90% T 超)を維持しながら、高い屈折率を提供することである。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1a】本発明のNQインク1~5で形成された薄膜の1000倍拡大での画像を示す。

【図1b】本発明のNQインク21~25で形成された薄膜の1000倍拡大での画像を示す。

【図1c】本発明のNQインク31~35で形成された薄膜の1000倍拡大での画像を示す。

【図2a】本発明のNQインク6~15で形成された薄膜の1000倍拡大での画像を示す。

【図2b】本発明のNQインク16~25で形成された薄膜の1000倍拡大での画像を示す。

【図2c】本発明のNQインク26~30で形成された薄膜の1000倍拡大での画像を示す。

【図3】本発明のNQインク22で調製された薄膜と、対応するナノ粒子を含まないインクであるベース混合物2で調製された薄膜との屈折率(n値)の比較を示す。

10

20

30

40

50

【図４】本発明のNQインク２２で調製された薄膜と、対応するナノ粒子を含まないインクであるベース混合物２で調製された薄膜との消光係数（ $k$ 値）の比較を示す。

【図５】本発明のNQインクで調製された種々のHIL層を有するHODデバイスの電流 - 電圧依存性を示す。

【図６】本発明のNQインクで調製された種々のHILを有するHODデバイスにおける、 $10\text{ mA/cm}^2$ での電圧を示す。

【図７】本発明のNQインク２２及び２７ならびにBM２で製造された緑色PHOLEDデバイスにおける、外部量子効率（EQE）を示す。

【図８】NQ HILインク２２及び２７ならびにBM２で製造された緑色PHOLEDデバイスにおける、 $10\text{ mA/cm}^2$ での電圧を示す。

10

【図９】NQ HILインク２２及び２７で製造された緑色PHOLEDデバイスについての、BM２で製造されたデバイスの電流 - 電圧依存性と比較した、電流 - 電圧依存性を示す。

【図１０】NQ HILインク２２及び２７で製造された緑色PHOLEDデバイスにおける、BM２で製造されたデバイスのEQEの輝度依存性と比較した、EQEの輝度依存性を示す。

【図１１】NQ HILインク２２及び２７で製造された緑色PHOLEDデバイスの、BM２で製造されたデバイスのエレクトロルミネッセンススペクトルと比較した、エレクトロルミネッセンススペクトルを示す。

【図１２】NQ HILインク２２及び２７で製造された緑色PHOLEDデバイスにおける、BM２で製造されたデバイスの（a）輝度減衰及び（b）電圧上昇と比較した、（a）輝度減衰及び（b）電圧上昇を示す。

20

【００１４】

[ 詳細な説明 ]

本明細書で使用する場合、「a」、「an」、又は「the」という用語は、特に断りない限り、「１つ以上」又は「少なくとも１つ」を意味する。

【００１５】

本明細書で使用する場合、「含む（comprises）」という用語は、「から本質的になる（consists essentially of）」及び「からなる（consists of）」を含む。「含む（comprising）」という用語は、「から本質的になる（consisting essentially of）」及び「からなる（consisting of）」を含む。

30

【００１６】

「含まない（free of）」という句は、この句により修飾された材料の外部添加がなく、当業者に公知の分析技術、例えば、ガス又は液体クロマトグラフィー、分光法、光学顕微観察等により観察することができる、検出可能な量のその材料が存在しないことを意味する。

【００１７】

本開示全体を通して、種々の刊行物を、参照により組み入れることができる。参照により組み入れられるこのような刊行物における任意の語の意味が、本開示の語の意味と矛盾する場合には、特に断りない限り、本開示の語の意味が優先されるものとする。

40

【００１８】

本明細書で使用する場合、有機基への言及において、「（ $C_x \sim C_y$ ）」（式中、 $x$ 及び $y$ はそれぞれ、整数である）という専門用語は、この基が、基当たりに $x$ 個の炭素原子 $\sim y$ 個の炭素原子を含有することができることを意味する。

【００１９】

本明細書で使用する場合、「アルキル」という用語は、一価の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基、より典型的には、一価の直鎖又は分岐鎖の飽和（ $C_1 \sim C_{40}$ ）炭化水素基、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ベヘニル、トリアコンチル、及びテトラコンチル等を意味する。

50

## 【 0 0 2 0 】

本明細書で使用する場合、「フルオロアルキル」という用語は、1つ以上のフッ素原子により置換されている、本明細書で定義されたアルキル基、より典型的には、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>)アルキル基を意味する。フルオロアルキル基の例は、例えば、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロアルキル、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロオクチル、パーフルオロエチル、及び - CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を含む。

## 【 0 0 2 1 】

本明細書で使用する場合、「ヒドロカルビレン」という用語は、炭化水素、典型的には、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>)炭化水素から2つの水素原子を除去することにより形成された二価の基を意味する。ヒドロカルビレン基は、直鎖、分岐鎖、又は環状であることができ、飽和又は不飽和であることができる。ヒドロカルビレン基の例は、メチレン、エチレン、1 - メチルエチレン、1 - フェニルエチレン、プロビレン、ブチレン、1, 2 - ベンゼン、1, 3 - ベンゼン、1, 4 - ベンゼン、及び2, 6 - ナフタレンを含むが、これらに限定されない。

## 【 0 0 2 2 】

本明細書で使用する場合、「アルコキシ」という用語は、- O - アルキル (同基中、アルキル基は、本明細書で定義された通りである) として示される、一価の基を意味する。アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、及びtert - ブトキシを含むが、これらに限定されない。

## 【 0 0 2 3 】

本明細書で使用する場合、「アリール」という用語は、1つ以上の6員炭素環を含有する、一価で不飽和の炭化水素基 (同環において、不飽和は、3つの共役二重結合により表わすことができる) を意味する。アリール基は、単環式アリール及び多環式アリールを含む。多環式アリールは、2つ以上の6員炭素環を含有する、一価で不飽和の炭化水素基 (同環において、不飽和は、3つの共役二重結合により表わすことができ、そしてここで、隣接する環は、1つ以上の結合もしくは二価の架橋基により互いに連結されていてもよく、又は、互いに縮合していてもよい) を意味する。アリール基の例は、フェニル、アントラセニル、ナフチル、フェナントレニル、フルオレニル、及びピレニルを含むが、これらに限定されない。

## 【 0 0 2 4 】

本明細書で使用する場合、「アリーロキシ」という用語は、- O - アリール (式中、アリール基は、本明細書で定義された通りである) として示される一価の基を意味する。アリーロキシ基の例は、フェノキシ、アントラセノキシ、ナフトキシ、フェナントレノキシ、及びフルオレノキシを含むが、これらに限定されない。

## 【 0 0 2 5 】

本明細書に記載の任意の置換基又は基は、場合により、1つ以上の炭素原子において、1つ以上の同じか又は異なる、本明細書に記載の置換基により置換されていることができる。例えば、ヒドロカルビレン基は、アリール基又はアルキル基により、更に置換されていることができる。本明細書に記載の任意の置換基又は基は、場合により、1つ以上の炭素原子において、ハロゲン、例えば、F、Cl、Br、及びI等; ニトロ (NO<sub>2</sub>)、シアノ (CN)、ならびにヒドロキシ (OH) からなる群より選択される、1つ以上の置換基によっても置換されていることができる。

## 【 0 0 2 6 】

本明細書で使用する場合、「正孔輸送化合物」という用語は、例えば、電子デバイスにおいて、正孔、すなわち、正の電荷キャリアの移動を容易にし、及び/又は、電子の移動を阻止することができる、任意の化合物を意味する。正孔輸送化合物は、電子デバイス、典型的には、有機電子デバイス、例えば、有機発光デバイス等の層 (HTL)、正孔注入層 (HIL)、及び電子阻止層 (EBL) に有用な化合物を含む。

## 【 0 0 2 7 】

本明細書で使用する場合、正孔輸送化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーに関する

10

20

30

40

50

「ドーピングされた」という用語は、正孔輸送化合物が、ドーパントにより促進される化学的変換、典型的には、酸化又は還元反応、より典型的には、酸化反応を起こしていることを意味する。本明細書で使用する場合、「ドーパント」という用語は、正孔輸送化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーを酸化し又は還元する、典型的には、酸化する物質を意味する。本明細書において、正孔輸送化合物が、ドーパントにより促進される化学的変換、典型的には、酸化又は還元反応、より典型的には、酸化反応を起こすプロセスは、「ドーピング反応」又は単に「ドーピング」と呼ばれる。ドーピングにより、ポリチオフェンポリマーの特性が改変される。この特性は、電気的特性、例えば、抵抗率及び仕事関数、機械的特性、ならびに光学的特性を含むことができるが、これらに限定されない。ドーピング反応の過程において、正孔輸送化合物は、荷電した状態になり、ドーパントは、ドーピング反応の結果として、ドーピングされた正孔輸送化合物に対し反対に荷電したカウンターイオンになる。本明細書で使用する場合、物質は、ドーパントと呼ばれるためには、正孔輸送化合物を、化学的に反応させ、酸化し、又は還元し、典型的には、酸化しなければならない。正孔輸送化合物と反応しないが、カウンターイオンとして作用することができる物質は、本開示のドーパントとは考えられない。したがって、正孔輸送化合物、例えば、ポリチオフェンポリマーに関する「ドーピングされていない」という用語は、正孔輸送化合物が本明細書に記載のドーピング反応を起こしていないことを意味する。

10

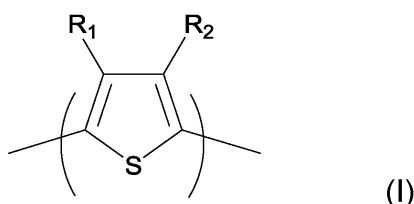
【 0 0 2 8 】

本開示は、

( a ) 式 ( I )

20

【 化 2 】



[ 式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は  $-O-[Z-O]_p-R_e$  であり、そしてここで、Z は、場合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、p は、1 以上であり、 $R_e$  は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリーロである ]

30

に従った繰返し単位を含むポリチオフェンと、

( b ) 1 つ以上の金属ナノ粒子と、

( c ) 1 つ以上の有機溶媒を含む液状担体と

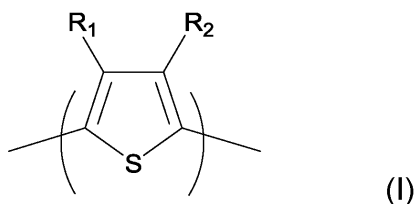
を含む、非水性インク組成物に関する。

【 0 0 2 9 】

本開示に係る使用に適したポリチオフェンは、式 ( I )

【 化 3 】

40



[ 式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、又は  $-O-[Z-O]_p-R_e$  であり、そしてここで、Z は、場

50



合によりハロゲン化されているヒドロカルビレン基であり、 $p$  は、1以上であり、 $R_e$  は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである ] に従った繰返し単位を含む。

【0030】

一実施態様において、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立して、H、フルオロアルキル、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$ 、 $-OR_f$  であり、そしてここで、各々の  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、及び  $R_d$  は、それぞれ独立して、H、ハロゲン、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり、 $R_e$  は、H、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールであり、 $p$  は、1、2、又は3であり、 $R_f$  は、アルキル、フルオロアルキル、又はアリールである。

10

【0031】

一実施態様において、 $R_1$  は、Hであり、 $R_2$  は、H以外である。このような実施態様では、繰返し単位は、3 - 置換チオフエンに由来する。

【0032】

ポリチオフエンは、位置ランダム性又は位置規則性の化合物であることができる。その非対称構造のために、3 - 置換チオフエンの重合により、繰返し単位間に3つの可能性のある位置化学結合を含有するポリチオフエン構造の混合物が生成される。2つのチオフエン環が連結される際に利用可能な3つの配向は、2, 2' ; 2, 5'、及び5, 5' カップリングである。2, 2' (又はヘッド - to - ヘッド) カップリング及び5, 5' (又はテイル - to - テイル) カップリングは、位置ランダム性カップリングと呼ばれる。対照的に、2, 5' (又はヘッド - to - テイル) カップリングは、位置規則性カップリングと呼ばれる。位置規則性の程度は、例えば、約0 ~ 100% 又は約25 ~ 99.9% 又は約50 ~ 98% であることができる。位置規則性は、当業者に公知の標準的な方法により、例えば、NMR分光法等を使用して決定することができる。

20

【0033】

一実施態様において、ポリチオフエンは、位置規則性である。ある実施態様では、ポリチオフエンの位置規則性は、少なくとも約85%、典型的には、少なくとも約95%、より典型的には、少なくとも約98% であることができる。ある実施態様では、位置規則性の程度は、少なくとも約70%、典型的には、少なくとも約80% であることができる。更に他の実施態様では、位置規則性のポリチオフエンは、少なくとも約90%の位置規則性の程度、典型的には、少なくとも約98%の位置規則性の程度を有する。

30

【0034】

3 - 置換チオフエンモノマーは、このようなモノマー由来のポリマーを含めて、市販されているか、又は、当業者に公知の方法により調製することができる。側鎖基を有する位置規則性のポリチオフエンを含めて、合成方法、ドーピング、及びポリマー特徴決定は、例えば、米国特許第6,602,974号 (McCullough et al.) 及び同第6,166,172号 (McCullough et al.) に提供されている。

【0035】

別の実施態様では、 $R_1$  及び  $R_2$  は両方とも、H以外である。このような実施態様では、繰返し単位は、3, 4 - 二置換チオフエンに由来する。

40

【0036】

一実施態様において、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立して、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$  又は  $-OR_f$  である。一実施態様において、 $R_1$  及び  $R_2$  は両方とも、 $-O[C(R_a R_b) - C(R_c R_d) - O]_p - R_e$  である。 $R_1$  及び  $R_2$  は、同じでも又は異なってもよい。

【0037】

一実施態様において、各々の  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、及び  $R_d$  は、それぞれ独立して、H、( $C_1 \sim C_8$ ) アルキル、( $C_1 \sim C_8$ ) フルオロアルキル、又はフェニルであり、 $R_e$  は、( $C_1 \sim C_8$ ) アルキル、( $C_1 \sim C_8$ ) フルオロアルキル、又はフェニルである。

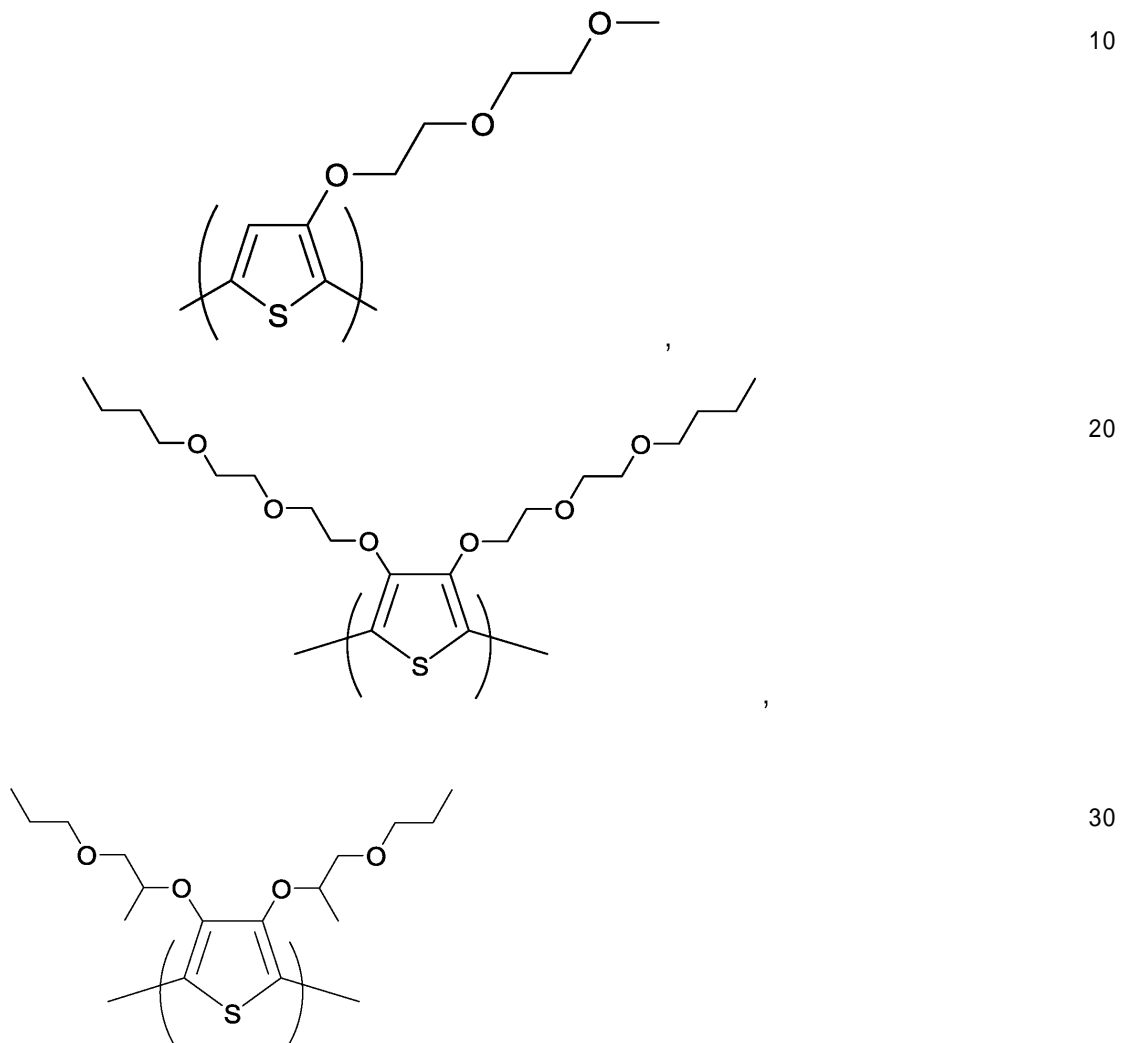
【0038】

50

【 0 0 3 9 】

【 0 0 4 0 】

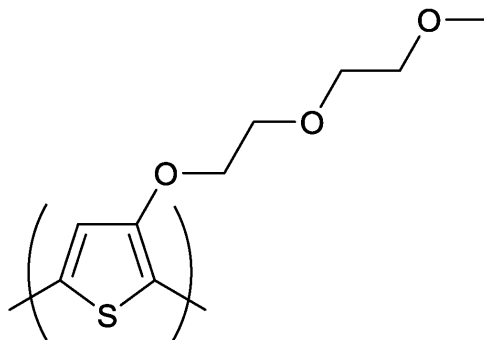
【化 4】



【 0 0 4 1 】

当業者であれば、繰返し単位

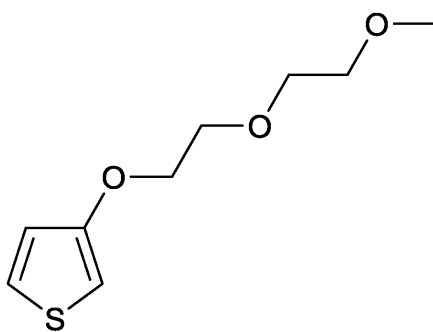
【化 5】



10

は、構造

【化 6】

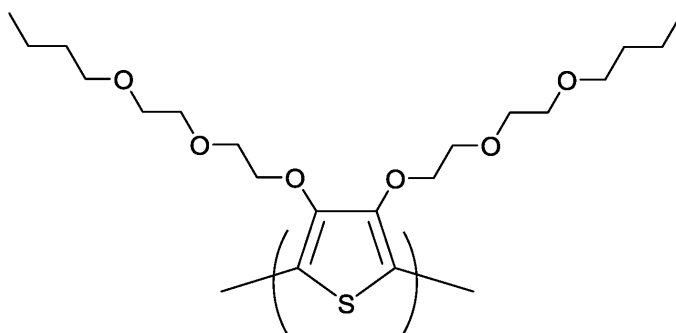


20

で表されるモノマー、3 - ( 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エトキシ ) チオフェン [ 本明  
細書において、3 - M E E T と呼ばれる ] に由来し、

繰返し単位

【化 7】

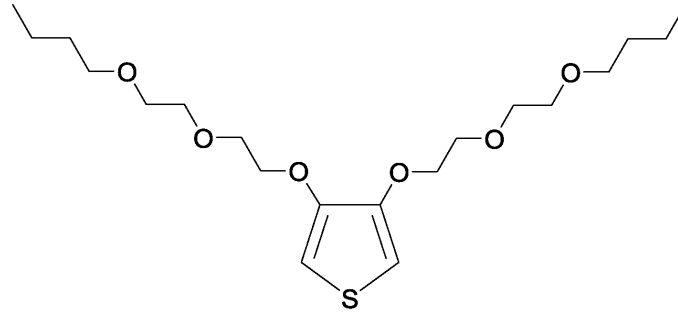


30

は、構造

40

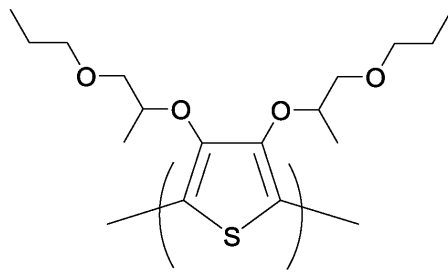
## 【化 8】



10

で表されるモノマー、3,4-ビス(2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ)チオフェン〔本明細書において、3,4-ジB E E Tと呼ばれる〕に由来し、  
繰返し単位

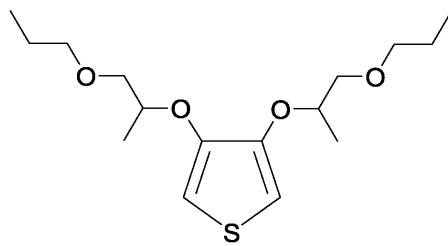
## 【化 9】



20

は、構造

## 【化 10】



30

で表されるモノマー、3,4-ビス((1-プロポキシプロパン-2-イル)オキシ)チオフェン〔本明細書において、3,4-ジP P Tと呼ばれる〕に由来することを理解するであろう。

## 【0042】

3,4-二置換チオフェンモノマーは、このようなモノマー由来のポリマーを含めて市販されており、又は、当業者に公知の方法により調製することができる。例えば、3,4-二置換チオフェンモノマーは、3,4-ジブロモチオフェンを、式 $\text{HO}[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 又は $\text{HOR}_f$ （式中、Z、 $\text{R}_e$ 、 $\text{R}_f$ 、及びpは、本明細書で定義された通りである）で与えられる化合物の金属塩、典型的には、ナトリウム塩と反応させることにより生成することができる。

40

## 【0043】

3,4-二置換チオフェンモノマーの重合は、まず、3,4-二置換チオフェンモノマーの2及び5位を臭素化して、3,4-二置換チオフェンモノマーの対応する2,5-ジブromo誘導体を形成することにより行うことができる。ついで、ニッケル触媒の存在下における、3,4-二置換チオフェンの2,5-ジブromo誘導体のG R I M（グリニヤール

50

メタセシス)重合により、ポリマーを得ることができる。このような方法は、例えば、米国特許第8,865,025号に記載されている。同文献の全体は、参照により組み入れられる。チオフェンモノマーを重合する別の公知の方法は、酸化剤として、有機非金属含有酸化剤、例えば、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)を使用し、又は、ハロゲン化遷移金属、例えば、塩化鉄(III)、塩化モリブデン(V)、及び塩化ルテニウム(III)等を使用する酸化的重合による。

#### 【0044】

金属塩、典型的には、ナトリウム塩に変換することができ、3,4-二置換チオフェンモノマーを生成するのに使用することができる、式 $\text{HO}[\text{Z}-\text{O}]_p-\text{R}_e$ 又は $\text{HOR}_f$ を有する化合物の例は、トリフルオロエタノール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル(hexyl Cellosolve)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(Dowanol PnB)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(ethyl Carbitol)、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル(Dowanol DPnB)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(phenyl Carbitol)、エチレングリコールモノブチルエーテル(butyl Cellosolve)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(butyl Carbitol)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(Dowanol DPM)、ジイソブチルカルピノール、2-エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル(Dowanol Eph)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(Dowanol PnP)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル(Dowanol PPh)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル(propyl Carbitol)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル(hexyl Carbitol)、2-エチルヘキシルカルピトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル(Dowanol DPnP)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(Dowanol TPM)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(methyl Carbitol)、及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテル(Dowanol TPnB)を含むが、これらに限定されない。

#### 【0045】

本開示の式(I)に従った繰返し単位を有するポリチオフェンは、重合によるその形成後に、更に修飾することができる。例えば、3-置換チオフェンモノマー由来の繰返し単位を1つ以上有するポリチオフェンは、水素を置換基で(例えば、スルホン化によりスルホン酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )で)置き換えることができる部位を1つ以上有することができる。

#### 【0046】

一実施態様において、ポリチオフェンはスルホン化されている。

#### 【0047】

本明細書で使用する場合、ポリチオフェンポリマーに関して「スルホン化されている」という用語は、ポリチオフェンが1つ以上のスルホン酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )を含むことを意味する。典型的には、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の硫黄原子は、ポリチオフェンポリマーの骨格に直接結合しており、側鎖基には結合していない。本開示の目的で、側鎖基は、ポリマーから理論的に又は実際に除去された場合、ポリマー鎖の長さを短くしない一価の基である。スルホン化ポリチオフェンポリマー及び/又はコポリマーは、当業者に公知の任意の方法を使用して製造することができる。例えば、ポリチオフェンは、ポリチオフェンをスルホン化試薬、例えば、発煙硫酸、アセチルスルファート、ピリジン $\text{SO}_3$ 等と反応させることによりスルホン化することができる。別の例では、モノマーを、スルホン化試薬を使用してスルホン化し、ついで、公知の方法及び/又は本明細書に記載の方法に従って重合させることができる。

#### 【0048】

共役ポリマーのスルホン化及びスルホン化共役ポリマーは、スルホン化ポリチオフェンを含めて、米国特許第8,017,241号(Seshadri et al.,)に記載されている。同文献は、その全体が参照により本明細書に組み入れられる。

#### 【0049】

ただし、一実施態様において、本明細書に記載のインク組成物のポリチオフェンは、ス

10

20

30

40

50

ルホン酸基を含まない。

【 0 0 5 0 】

本開示に従って使用されるポリチオフェンポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーであることができる。同コポリマーは、統計、ランダム、グラジエント、及びブロックコポリマーを含む。モノマー A とモノマー B とを含むポリマーについて、ブロックコポリマーは、例えば、A - B ジブロックコポリマー、A - B - A トリブロックコポリマー、及び - ( A B )<sub>n</sub> - マルチブロックコポリマーを含む。ポリチオフェンは、他の種類のモノマー、例えば、チエノチオフェン、セレノフェン、ピロール、フラン、テルロフェン、アニリン、アリールアミン、ならびにアリーレン、例えば、フェニレン、フェニレンビニレン、及びフルオレン等由来の繰返し単位を含むことができる。

10

【 0 0 5 1 】

一実施態様において、ポリチオフェンは、式 ( I ) に従った繰返し単位を、繰返し単位の総重量に基づいて、70重量%超、典型的には、80重量%超、より典型的には、90重量%超、更により典型的には、95重量%超の量で含む。

【 0 0 5 2 】

当業者であれば、重合に使用される開始モノマー化合物の純度に応じて、形成されるポリマーが、不純物由来の繰返し単位を含有する可能性があることは明らかであろう。本明細書で使用する場合、「ホモポリマー」という用語は、1種類のモノマー由来の繰返し単位を含むポリマーを意味することを意図しているが、不純物由来の繰返し単位を含有することができる。一実施態様において、ポリチオフェンは、本質的にすべての繰返し単位が式 ( I ) に従った繰返し単位である、ホモポリマーである。

20

【 0 0 5 3 】

ポリチオフェンポリマーは、典型的には、約 1,000 ~ 1,000,000 g/mol の数平均分子量を有する。より典型的には、共役ポリマーは、約 5,000 ~ 100,000 g/mol、更により典型的には、約 10,000 ~ 約 50,000 g/mol の数平均分子量を有する。数平均分子量は、当業者に公知の方法に従って、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー等により決定することができる。

【 0 0 5 4 】

本開示の非水性インク組成物は、場合により、他の正孔輸送化合物を更に含むことができる。

30

【 0 0 5 5 】

任意の正孔輸送化合物は、例えば、低分子量化合物又は高分子量化合物を含む。任意の正孔輸送化合物は、非ポリマー性又はポリマー性であることができる。非ポリマー性正孔輸送化合物は、架橋性及び非架橋性の小分子を含むが、これらに限定されない。非ポリマー性正孔輸送化合物の例は、N, N' - ビス ( 3 - メチルフェニル ) - N, N' - ビス ( フェニル ) ベンジジン ( CAS # 65181-78-4 ) ; N, N' - ビス ( 4 - メチルフェニル ) - N, N' - ビス ( フェニル ) ベンジジン ; N, N' - ビス ( 2 - ナフタレニル ) - N - N' - ビス ( フェニルベンジジン ) ( CAS # 139255-17-1 ) ; 1, 3, 5 - トリス ( 3 - メチルジフェニルアミノ ) ベンゼン ( m - M T D A B と呼ばれる ) ; N, N' - ビス ( 1 - ナフタレニル ) - N, N' - ビス ( フェニル ) ベンジジン ( CAS # 123847-85-8、N P B ) ; 4, 4', 4'' - トリス ( N, N - フェニル - 3 - メチルフェニルアミノ ) トリフェニルアミン ( m - M T D A T A と呼ばれる、CAS # 124729-98-2 ) ; 4, 4', N, N' - ジフェニルカルバゾール ( C B P と呼ばれる、CAS # 58328-31-7 ) ; 1, 3, 5 - トリス ( ジフェニルアミノ ) ベンゼン ; 1, 3, 5 - トリス ( 2 - ( 9 - エチルカルバジル - 3 ) エチレン ) ベンゼン ; 1, 3, 5 - トリス [ ( 3 - メチルフェニル ) フェニルアミノ ] ベンゼン ; 1, 3 - ビス ( N - カルバゾリル ) ベンゼン ; 1, 4 - ビス ( ジフェニルアミノ ) ベンゼン ; 4, 4' - ビス ( N - カルバゾリル ) - 1, 1' - ビフェニル ; 4, 4' - ビス ( N - カルバゾリル ) - 1, 1' - ビフェニル ; 4 - ( ジベンジルアミノ ) ベンズアルデヒド - N, N - ジフェニルヒドラゾン ; 4 - ( ジエチルアミノ ) ベンズアルデヒド ジフェニルヒドラゾン ; 4 - ( ジメチルアミノ ) ベンズアルデヒド ジフェ

40

50

ニルヒドラゾン；4 - (ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド ジフェニルヒドラゾン；9 - エチル - 3 - カルバゾールカルボキシアリド ジフェニルヒドラゾン；銅 (I) フタロシアニン；N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン；N, N' - ジ - [ (1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル] - 1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン；N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - p - トリルベンゼン - 1, 4 - ジアミン；テトラ - N - フェニルベンジジン；チタニルフタロシアニン；トリ - p - トリルアミン；トリス (4 - カルバゾール - 9 - イルフェニル) アミン；及びトリス [4 - (ジエチルアミノ)フェニル] アミンを含むが、これらに限定されない。

#### 【0056】

任意のポリマー性正孔輸送化合物は、ポリ [ (9, 9 - ジヘキシルフルオレニル - 2, 7 - ジイル) - alt - co - (N, N' - ビス {p - ブチルフェニル} - 1, 4 - ジアミノフェニレン) ]；ポリ [ (9, 9 - ジオクチルフルオレニル - 2, 7 - ジイル) - alt - co - (N, N' - ビス {p - ブチルフェニル} - 1, 1' - ビフェニレン - 4, 4' - ジアミン) ]；ポリ (9, 9 - ジオクチルフルオレン - co - N - (4 - ブチルフェニル) ジフェニルアミン) (TFBとも呼ばれる)、及びポリ [N, N' - ビス (4 - ブチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) - ベンジジン] (ポリ - TPDと一般的に呼ばれる) を含むが、これらに限定されない。

#### 【0057】

任意の他の正孔輸送化合物は、例えば、2010年11月18日公開の米国特許出願公開公報第2010/0292399号、2010年5月6日公開の同第2010/010900号、及び2010年5月6日公開の同第2010/0108954号に記載されている。本明細書に記載の任意の正孔輸送化合物は、当技術分野において公知であり、市販されている。

#### 【0058】

式 (I) に従った繰返し単位を含むポリチオフェンは、ドーピングされていてもよいし、又は、ドーピングされていなくてもよい。

#### 【0059】

一実施態様において、式 (I) に従った繰返し単位を含むポリチオフェンは、ドーパントによりドーピングされている。ドーパントは、当技術分野において一般的に公知である。例えば、米国特許第7,070,867号；米国特許出願公開公報第2005/0123793号；及び同第2004/0113127号を参照のこと。ドーパントは、イオン性化合物であることができる。ドーパントは、カチオン及びアニオンを含むことができる。1つ以上のドーパントを、式 (I) に従った繰返し単位を含むポリチオフェンをドーピングするのに使用することができる。

#### 【0060】

イオン性化合物のカチオンは、例えば、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、又はAuであることができる。

#### 【0061】

イオン性化合物のカチオンは、例えば、金、モリブデン、ルテニウム、鉄、及び銀カチオンであることができる。

#### 【0062】

ある実施態様では、ドーパントは、スルホナート又はカルボキシラートを含むことができる。同スルホナート又はカルボキシラートは、アルキル、アリール、及びヘテロアリールスルホナート及びカルボキシラートを含む。本明細書で使用する場合、「スルホナート」は、 $-SO_3M$  基 (基中、Mは、 $H^+$  又はアルカリ金属イオン、例えば、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  等；又はアンモニウム ( $NH_4^+$ ) であることができる) を意味する。本明細書で使用する場合、「カルボキシラート」は、 $-CO_2M$  基 (基中、Mは、 $H^+$  又はアルカリ金属イオン、例えば、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  等；又はアンモニウム ( $NH_4^+$ ) であることができる) を意味する。スルホナート及びカルボ

10

20

30

40

50

キシラートのドーパントの例は、ベンゾアート化合物、ヘプタフルオロブチレート、メタンスルホナート、トリフルオロメタンスルホナート、p-トルエンスルホナート、ペンタフルオロプロピオナート、及びポリマー性スルホナート、パーフルオロスルホナート含有アイオノマー等を含むが、これらに限定されない。

【0063】

ある実施態様では、ドーパントは、スルホナート又はカルボキシラートを含まない。

【0064】

ある実施態様では、ドーパントは、スルホニルイミド、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド等；アンチモナート、例えば、ヘキサフルオロアンチモナート等；アルセナート、例えば、ヘキサフルオロアルセナート等；リン化合物、例えば、ヘキサフルオロホスファート等；ならびにボラート、例えば、テトラフルオロボラート、テトラアリールボラート、及びトリフルオロボラート等を含むことができる。テトラアリールボラートの例は、ハロゲン化テトラアリールボラート、例えば、テトラキスペンタフルオロフェニルボラート(TPFB)を含むが、これらに限定されない。トリフルオロボラートの例は、(2-ニトロフェニル)トリフルオロボラート、ベンゾフラザン-5-トリフルオロボラート、ピリジン-5-トリフルオロボラート、ピリジン-3-トリフルオロボラート、及び2,5-ジメチルチオフェン-3-トリフルオロボラートを含むが、これらに限定されない。

【0065】

一実施態様において、ドーパントは、テトラアリールボラートを含む。

【0066】

一実施態様において、ドーパントは、テトラアリールボラート、典型的には、ハロゲン化テトラアリールボラートを含む銀塩であることができる。

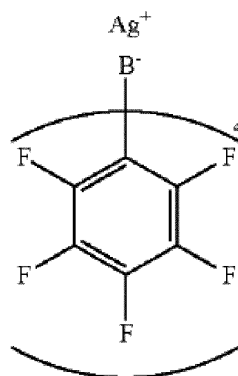
【0067】

一実施態様において、ドーパントは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(TPFB)を含む。

【0068】

一実施態様において、ドーパントは、構造

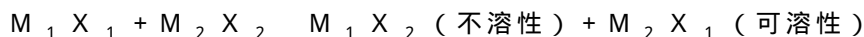
【化11】



で表される銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートである。

【0069】

ドーパントは、商業的に得ることができ、又は、当業者に公知の技術を使用して合成することができる。例えば、テトラアリールボラートを含む銀塩、例えば、AgTPFBは、例えば、水溶性銀塩及びテトラアリールボラート塩により行われるメタセシス反応により得ることができる。例えば、この反応は、



により表すことができる。

【0070】



$M_1 X_2$  の沈殿は、少なくともある場合について、反応を右側に進行させて、比較的高収量を得るのを容易にすることができる。 $M_1$  は、金属、例えば、銀等であることができる。 $M_2$  は、金属、例えば、リチウム等であることができる。 $X_1$  は、水溶性を提供することができる、例えば、ナイトラート等である。 $X_2$  は、非配位アニオン、例えば、テトラアリアルボラートであることができる。 $M_1 X_2$  は、水に不溶性であることができる。 $M_2 X_1$  は、水に可溶性であることができる。

【0071】

例えば、AgTPFB は、アセトニトリルに溶解させ、続けて、水に沈殿させることによる、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート（LiTPFB）と硝酸銀とのメタセシスにより調製することができる。このような方法は、例えば、米国特許第 8,674,047 号に記載されている。同文献の全体は、参照により組み入れられる。

【0072】

本明細書で開示されたように、ポリチオフェンは、ドーパントによりドーピングすることができる。ドーパントは、例えば、共役ポリマーと1つ以上の電子輸送反応を起こすことにより、ドーピングされたポリチオフェンを生成する材料であることができる。ドーパントは、適切な電荷均衡カウンターアニオンを提供するように選択することができる。反応は、ポリチオフェンと当技術分野において公知のドーパントとを混合することに基づいて生じることができる。例えば、ドーパントは、ポリマーからカチオン・アニオンドーパント（例えば金属塩）への自発的電子輸送を起こし、会合アニオンを含むその酸化型における共役ポリマーと遊離金属とを残すことができる。例えば、Lebedev et al., Chem. Mater., 1998, 10, 156-163を参照のこと。本明細書で開示されたように、ポリチオフェン及びドーパントは、反応してドーピングされたポリマーを形成する成分を意味することができる。ドーピング反応は、電荷キャリアが生成される電荷輸送反応である場合がある。この反応は、可逆性又は不可逆性であることができる。ある実施態様では、銀イオンは、金属銀及びドーピングへの、又はそれらからの電子輸送を起こしうる。

【0073】

最終的な配合において、本組成物は、元の成分の組み合わせとは明らかに異なることができる（すなわち、ポリチオフェン及び/又はドーパントが、混合前と同じ形態で最終的な組成物に存在してもよいし、又は、存在しなくてもよい）。

【0074】

ある実施態様は、ドーピングプロセスからの反応副生物の除去を可能にする。例えば、銀などの金属は、ろ過により除去することができる。

【0075】

材料は、例えば、ハロゲン及び金属を除去するのに精製することができる。ハロゲンは、例えば、塩化物、臭化物、及びヨウ化物を含む。金属は、例えば、ドーパントのカチオンを含む。同ドーパントのカチオンは、還元型のドーパントのカチオン又は触媒もしくは開始剤残留物から残った金属を含む。金属は、例えば、銀、ニッケル、及びマグネシウムを含む。その量は、例えば、100 ppm未満、又は10 ppm未満、又は1 ppm未満であることができる。

【0076】

銀含量を含む金属含量は、特に50 ppm超の濃度について、ICP-MSにより測定することができる。

【0077】

一実施態様において、ポリチオフェンが、ドーパントによりドーピングされる際、ポリチオフェン及びドーパントは混合されて、ドーピングされたポリマー組成物を形成する。混合は、当業者に公知の任意の方法を使用して達成することができる。例えば、ポリチオフェンを含む溶液を、ドーパントを含む別の溶液と混合することができる。ポリチオフェン及びドーパントを溶解するのに使用される1つ以上の溶媒は、本明細書に記載の1つ以上の溶媒であることができる。反応は、ポリチオフェンと当技術分野において公知のドーパントとを混合することに基づいて生じることができる。得られたドーピングされたポリチオフェン組

10

20

30

40

50

成物は、この組成物に基づいて、約40重量%～75重量%ポリマーと、約25重量%～55重量%ドーパントとを含む。別の実施態様では、ドーブされたポリチオフェン組成物は、この組成物に基づいて、約50%～65%ポリチオフェンと、約35%～50%ドーパントとを含む。典型的には、ポリチオフェンの重量は、ドーパントの重量より多い。典型的には、ドーパントは、約0.25～0.5m/ru(同単位中、mは、銀塩のモル量であり、ruは、共役ポリマーの繰返し単位のリットル量である)の量における、銀塩、例えば、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートであることができる。

#### 【0078】

ドーブされたポリチオフェンは、乾燥又は実質的に乾燥した材料、例えば、粉末を得るために、当業者に公知の方法に従って、例えば、溶媒のロータリーエバポレーション等により単離される。残留溶媒量は、例えば、乾燥又は実質的に乾燥した材料に基づいて、10wt%以下、又は5wt%以下、又は1wt%以下であることができる。乾燥又は実質的に乾燥した粉末は、1つ以上の新たな溶媒中に再分散させ、又は、再溶解させることができる。

10

#### 【0079】

本開示の非水性インク組成物は、1つ以上の金属ナノ粒子を含む。

#### 【0080】

本明細書で使用する場合、「ナノ粒子」という用語は、ナノスケールの粒子を意味する。その数平均径は、典型的には、500nm以下である。数平均径は、当業者に公知の技術及び装置を使用して決定することができる。例えば、透過電子顕微鏡法(TEM)を使用することができる。

20

#### 【0081】

TEMは、金属ナノ粒子の他の特性の中でも、粒度及び粒度分布を特徴決定するのに使用することができる。一般的には、TEMは、電子ビームを薄片試料に通過させて、結晶の格子構造を観察するのに十分高い倍率で、電子ビームにより覆われた領域の画像を形成するよう機能する。測定サンプルは、適切な濃度のナノ粒子を有する分散液を、特別に作製されたメッシュグリッド上で蒸発させることにより調製される。ナノ粒子の結晶品質は、電子回折パターンにより測定することができる。ナノ粒子の粒度及び形状は、得られた顕微鏡写真画像において観察することができる。典型的には、画像視野、又は、同じサンプルの種々の位置における複数の画像の視野におけるナノ粒子数及び全てのナノ粒子の投影された二次元面積は、画像処理ソフトウェア、例えば、ImageJ(US National Institutes of Healthから入手できる)を使用して決定される。測定された各ナノ粒子の投影された二次元面積Aを使用して、その円相当径、即ち面積相当径 $x_A$ を算出する。 $x_A$ は、ナノ粒子と同じ面積を有する円の直径として定義される。円相当径は、単純に、方程式

30

#### 【数1】

$$x_A = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

40

により与えられる。

#### 【0082】

ついで、観察された画像中の全てのナノ粒子の円相当径の算術平均が計算され、本明細書で 사용되는ような数平均粒径に到達する。各種のTEM顕微鏡、例えば、Jeol JEM-2100F Field Emission TEM及びJeol JEM 2100 LaB6 TEM(JEOL USAから入手)を利用できる。全てのTEM顕微鏡の機能は同様の原理に基づいており、標準的な手法に従って動作させた場合、結果は互換性であることが理解される。

#### 【0083】

本明細書に記載の金属ナノ粒子の数平均粒径は、500nm以下、250nm以下、100nm以下、50nm以下、又は25nm以下である。典型的には、金属ナノ粒子は、約1nm～約

50

100 nm、より典型的には、約 2 nm ~ 約 30 nm、更により典型的には、約 7 nm ~ 約 10 nm の数平均粒子直径を有する。

【0084】

本開示の金属ナノ粒子の形状又は幾何形状は、数平均アスペクト比により特徴決定することができる。本明細書で使用する場合、「アスペクト比」という専門用語は、フェレ(Feret) 最大長に対するフェレ最短長の比、すなわち

【数 2】

$$\frac{x_{Fmin}}{x_{Fmax}}$$

10

を意味する。本明細書で使用する場合、最大フェレ径、 $x_{Fmax}$  は、TEM 顕微鏡写真における粒子の二次元投影における、任意の 2 本の平行接線間の最も離れた距離として定義される。同様に、最小フェレ径、 $x_{Fmin}$  は、TEM 顕微鏡写真における粒子の二次元投影における、任意の 2 本の平行接線間の最も短い距離として定義される。顕微鏡写真の視野における各粒子のアスペクト比が算出され、画像中の全ての粒子のアスペクト比の算術平均が計算され、数平均アスペクト比に到達する。一般的には、本明細書に記載の金属ナノ粒子の数平均アスペクト比は、約 0.9 ~ 約 1.1、典型的には、約 1 である。

【0085】

本開示に係る使用に適した金属ナノ粒子は、金属、混合金属、合金、金属酸化物、又は混合金属酸化物、例えば、酸化インジウムスズ (ITO) を含むことができる。金属は、例えば、主族金属、例えば、鉛、スズ、ビスマス、及びインジウム等、ならびに、遷移金属、例えば、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニオブ、モリブデン、タングステン、タンタル、チタン、ジルコニウム、亜鉛、水銀、イットリウム、鉄、及びカドミウムからなる群より選択される遷移金属を含む。適切な金属ナノ粒子のいくつかの非限定的な具体例は、遷移金属酸化物、例えば、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化バナジウム (V) ( $V_2O_5$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、及び三酸化タングステン ( $WO_3$ ) を含むナノ粒子を含むが、これらに限定されない。

20

【0086】

一実施態様において、本開示の非水性インク組成物は、遷移金属酸化物を含む 1 つ以上の金属ナノ粒子を含む。

30

【0087】

一実施態様において、本開示の非水性インク組成物は、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化バナジウム (V) ( $V_2O_5$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、三酸化タングステン ( $WO_3$ )、又はそれらの混合物を含む 1 つ以上の金属ナノ粒子を含む。

【0088】

一実施態様において、本開示の非水性インク組成物は、 $ZrO_2$  を含む 1 つ以上の金属ナノ粒子を含む。

40

【0089】

金属ナノ粒子は、1 つ以上の有機キャッピング基を含むことができる。このような有機キャッピング基は、反応性でも又は非反応性でもよい。反応性の有機キャッピング基は、例えば、UV 照射又はラジカル開始剤の存在下において、架橋可能な有機キャッピング基である。

【0090】

一実施態様において、金属ナノ粒子は、1 つ以上の有機キャッピング基を含む。

【0091】

適切な金属ナノ粒子の例は、米国特許出願公開公報第 2013/0207053 号に記載された金属ナノ粒子を含むが、これらに限定されない。適切な金属ナノ粒子の更なる例

50

は、PixelligentによりPixClear（商標）として販売されている、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート溶媒中の分散液として入手できるZrO<sub>2</sub>ナノ粒子を含む。

【0092】

本明細書に記載の非水性インク組成物に使用される金属ナノ粒子量は、金属ナノ粒子とドーブされている又はドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対する、重量%として制御することができ、測定することができる。一実施態様において、金属ナノ粒子量は、金属ナノ粒子とドーブされている又はドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対して、1wt%～90wt%、典型的には、約2wt%～約80wt%、より典型的には、約5wt%～約70wt%、更により典型的には、約10wt%～約60wt%である。一実施態様において、金属ナノ粒子量は、金属ナノ粒子とドーブされている又はドーブされていないポリチオフェンとを合わせた重量に対して、約20wt%～約55wt%、典型的には、約25wt%～約50wt%である。

10

【0093】

本開示の非水性インク組成物は、場合により、正孔注入層（HIL）又は正孔輸送層（HTL）中で有用であることが公知である、1つ以上のマトリックス化合物を更に含むことができる。

【0094】

任意のマトリックス化合物は、低分子量又は高分子量の化合物であることができ、本明細書に記載のポリチオフェンとは異なる。マトリックス化合物は、例えば、ポリチオフェンとは異なる合成ポリマーであることができる。例えば、2006年8月10日公開の米国特許出願公開公報第2006/0175582号を参照のこと。合成ポリマーは、例えば、炭素骨格を含むことができる。ある実施態様では、合成ポリマーは、酸素原子又は窒素原子を含む少なくとも1つのポリマー側鎖基を有する。合成ポリマーは、ルイス塩基であることができる。典型的には、合成ポリマーは、炭素骨格を含み、25 超のガラス転移点を有する。また、合成ポリマーは、25 以下のガラス転移点及び25 超の融点を有する半結晶又は結晶ポリマーであることもできる。合成ポリマーは、酸基を含むことができる。例えば、合成ポリマーは、少なくとも1つのアルキル又はアルコキシ基（同基は、少なくとも1つのフッ素原子及び少なくとも1つのスルホン酸（-SO<sub>3</sub>H）部分により置換されており、そしてここで、前記アルキル又はアルコキシ基は、場合により、少なくとも1つのエーテル結合（-O-）基により中断されている）を含む1つ以上の繰返し単位を含むポリマー酸であることができる。このようなポリマー酸は、例えば、E. I. Du Pontにより商品名NAFION（登録商標）で販売されているもの、Solvay Specialty Polymersにより商品名AQUIVION（登録商標）で販売されているもの、又はAsahi Glass Co.により商品名FLEMION（登録商標）で販売されているものである。

20

30

【0095】

任意のマトリックス化合物は、平坦化剤であることができる。マトリックス化合物又は平坦化剤は、例えば、有機ポリマー等のポリマー又はオリゴマーを含むことができる。同有機ポリマーは、例えば、ポリ（スチレン）もしくはポリ（スチレン）誘導体；ポリ（ビニルアセタート）もしくはその誘導体；ポリ（エチレングリコール）もしくはその誘導体；ポリ（エチレン-co-ビニルアセタート）；ポリ（ピロリドン）もしくはその誘導体（例えば、ポリ（1-ビニルピロリドン-co-ビニルアセタート））；ポリ（ビニルピリジン）もしくはその誘導体；ポリ（メチルメタクリラート）もしくはその誘導体；ポリ（ブチルアクリラート）；ポリ（アリールエーテルケトン）；ポリ（アリールスルホン）；ポリ（エステル）もしくはその誘導体；又はそれらの組み合わせである。

40

【0096】

任意のマトリックス化合物又は平坦化剤は、例えば、少なくとも1つの半導体マトリックス成分を含むことができる。半導体マトリックス成分は、本明細書に記載のポリチオフェンとは異なる。半導体マトリックス成分は、主鎖及び/又は側鎖に正孔輸送単位を含む繰返し単位を典型的に含む、半導体小分子又は半導体ポリマーであることができる。半導体マトリックス成分は、ニュートラル状態にあってもよく、又は、ドーブされていてもよ

50

く、典型的には、有機溶媒、例えば、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、シクロヘキサノン、アニソール、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、エチルベンゾアート、及びそれらの混合物に可溶性及び/又は分散性である。

【0097】

任意のマトリックス化合物の量を、ドーブされている又はドーブされていないポリチオフェン量に対する重量%として制御し、測定することができる。一実施態様において、任意のマトリックス化合物量は、ドーブされている又はドーブされていないポリチオフェン量に対して、0~99.5wt%、典型的には、約10wt%~約98wt%、より典型的には、約20wt%~約95wt%、更により典型的には、約25wt%~約45wt%である。0wt%の実施態様では、本インク組成物は、マトリックス化合物を含むものではない。

10

【0098】

本開示のインク組成物は、非水性である。本明細書で使用する場合、「非水性」は、本開示のインク組成物中に存在する水の総量が、液状担体の総量に対して、0~5wt%であることを意味する。典型的には、インク組成物中の水の総量は、液状担体の総量に対して、0~2wt%、より典型的には、0~1wt%、更により典型的には、0~0.5wt%である。一実施態様において、本開示のインク組成物は、水を何ら含まない。

【0099】

本開示のインク組成物に使用される液状担体は、1つ以上の有機溶媒を含む。一実施態様において、インク組成物は、1つ以上の有機溶媒から本質的になるか、又は、同有機溶媒からなる。液状担体は、デバイスにおける他の層、例えば、アノード又は発光層との使用及び処理に適合した、有機溶媒又は2つ以上の有機溶媒を含む溶媒ブレンドであることができる。

20

【0100】

液状担体に使用するのに適した有機溶媒は、脂肪族及び芳香族ケトン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、クロロホルム、アルキル化ベンゼン、例えば、キシレン及びその異性体、ハロゲン化ベンゼン、*N*-メチルピロリジノン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジクロロメタン、アセトニトリル、ジオキサン、エチルアセタート、エチルベンゾアート、メチルベンゾアート、ジメチルカーボナート、エチレンカーボナート、プロピレンカーボナート、3-メトキシプロピオニトリル、3-エトキシプロピオニトリル、又はそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。

30

【0101】

脂肪族及び芳香族ケトンは、アセトン、アセトニルアセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン、メチルイソブテニルケトン、2-ヘキサノン、2-ペンタノン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、シクロヘキサノン、及びシクロペンタノンを含むが、これらに限定されない。ある実施態様では、ケトンに対してアルファに位置する炭素にプロトンを含むケトン、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、及びアセトンは避けられる。

【0102】

他の溶媒で、ポリチオフェンポリマーを完全にもしくは部分的に可溶化し、又はポリチオフェンポリマーを膨潤させるものも考慮することができる。このような他の溶媒は、液状担体中に、インク特性、例えば、湿潤性、粘度、形態制御を改変するために、可変量で含ませることができる。液状担体は、ポリチオフェンポリマーについて非溶媒として機能する、1つ以上の有機溶媒を更に含むことができる。

40

【0103】

本開示に基づく使用に適した他の有機溶媒は、エーテル、例えば、アニソール、エトキシベンゼン、ジメトキシベンゼン、ならびにグリコールエーテル、例えば、エチレングリコールジエーテル、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン；ジエチレングリコールジエーテル、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールジエチルエーテル；プロピレングリ

50

コールジエーテル、例えば、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、及びプロピレングリコールジブチルエーテル；ジプロピレングリコールジエーテル、例えば、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、及びジプロピレングリコールジブチルエーテル；ならびに、本明細書で言及されたエチレングリコール及びプロピレングリコールエーテルの高次類似体（すなわち、トリ - 及びテトラ - 類似体）を含む。

【 0 1 0 4 】

更に他の溶媒、例えば、エチレングリコールモノエーテルアセタート及びプロピレングリコールモノエーテルアセタートを考慮することができる。そしてここで、エーテルは、例えば、メチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、*sec* - ブチル、*tert* - ブチル、及びシクロヘキシルから選択することができる。また、上記で列記されたものの高次のグリコールエーテル類似体、例えば、ジ - 、トリ - 、及びテトラ - も考慮される。例としては、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート、2 - エトキシエチルアセタート、2 - ブトキシエチルアセタートを含むが、これらに限定されない。

【 0 1 0 5 】

また、アルコールも、液状担体に使用するのに考慮することができる。同アルコールは、例えば、メタノール、エタノール、トリフルオロエタノール、*n* - プロパノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、*t* - ブタノール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル（*hexyl Cellosolve*）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（*Dowanol PnB*）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（*ethyl Carbitol*）、ジプロピレングリコール *n* - ブチルエーテル（*Dowanol DPnB*）、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（*phenyl Carbitol*）、エチレングリコールモノブチルエーテル（*butyl Cellosolve*）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（*butyl Carbitol*）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（*Dowanol DPM*）、ジイソブチルカルピノール、2 - エチルヘキシルアルコール、メチルイソブチルカルピノール、エチレングリコールモノフェニルエーテル（*Dowanol Eph*）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（*Dowanol PnP*）、プロピレングリコールモノフェニルエーテル（*Dowanol PPh*）、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル（*propyl Carbitol*）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（*hexyl Carbitol*）、2 - エチルヘキシルカルピトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（*Dowanol DPnP*）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（*Dowanol TPM*）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（*methyl Carbitol*）、及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテル（*Dowanol TPnB*）等である。

【 0 1 0 6 】

本明細書で開示されるように、本明細書で開示された有機溶媒は、液状担体中において、例えば、インク特性、例えば、基板湿潤性、溶媒の除去容易性、粘性、表面張力、及び噴射性を改善するために、可変割合でを使用することができる。

【 0 1 0 7 】

ある実施態様では、非プロトン性非極性溶媒の使用は、プロトンに感受性のエミッタ技術に伴うデバイス、例えば、*PHOLED*等の寿命を延長させるという更なる利益を提供することができる。

【 0 1 0 8 】

一実施態様において、液状担体は、アニソール：3 - メトキシプロピオニトリルの2：1ブレンドである。

【 0 1 0 9 】

別の実施態様では、液状担体は、*N* - メチルピロリジノンである。

【 0 1 1 0 】

一実施態様において、液状担体は、*o* - キシレンである。

【 0 1 1 1 】

本開示のインク組成物中の液状担体量は、インク組成物の総量に対して、約50wt%～約99wt%、典型的には、約75wt%～約98wt%、更により典型的には、約90wt%～

10

20

30

40

50

約 9.5 wt% である。

【0112】

本開示のインク組成物中の総固形分（%TS）は、インク組成物の総量に対して、約 0.1 wt% ~ 約 5.0 wt%、典型的には、約 0.3 wt% ~ 約 4.0 wt%、より典型的には、約 0.5 wt% ~ 約 1.5 wt%、更により典型的には、約 1 wt% ~ 約 5 wt% である。

【0113】

本開示の非水性インク組成物は、当業者に公知の任意の方法に従って調製することができる。例えば、ドーブされている又はドーブされていないポリチオフェンは、ベース混合物を提供するために、1つ以上の溶媒に溶解させ又は分散させることができる。ついで、ベース混合物は、1つ以上の溶媒中に金属ナノ粒子を含む別の混合物と混合される。同溶媒は、ベース混合物の1つ以上の溶媒と同じでも又は異なってもよい。

10

【0114】

本開示のインク組成物は、基板上に薄膜として、キャストし、アニーリングすることができる。

【0115】

このため、本開示はまた、正孔輸送薄膜を形成するための方法であって、

- 1) 基板を、本明細書で開示された非水性インク組成物でコーティングすることと、
- 2) 基板上的コーティングをアニーリングすることにより、正孔輸送薄膜を形成することを含む、方法に関する。

【0116】

基板上にインク組成物をコーティングすることは、当技術分野において公知の方法により行うことができる。同方法は、例えば、スピンキャスト、スピンコート、ディップキャスト、ディップコート、スロットダイコート、インクジェット印刷、グラビアコート、ドクターブレード、及び、例えば、有機電子デバイスの製造について当技術分野において公知の任意の他の方法を含む。

20

【0117】

基板は、可撓性又は強直であることができ、有機又は無機であることができる。適切な基板化合物は、例えば、ガラス（例えば、ディスプレイガラスを含む）、セラミック、金属、及びプラスチックフィルムを含む。

【0118】

本明細書で使用する場合、「アニーリング」という用語は、基板上に積層されたコーティングを特定の温度（アニーリング温度）に加熱し、この温度を特定の期間（アニーリング時間）維持し、ついで、得られた層、典型的には、薄膜を、室温にゆっくり冷却するままにするプロセスを意味する。アニーリングプロセスにより、ポリチオフェンポリマーの機械的及び/又は電気的特性を、例えば、内部応力及び歪みを減少させ又は除去すること、欠陥を減少させ又は除去すること、及び構造規則性を改善するようにポリマー鎖を整列させることにより、改善させることができる。当業者であれば、液状担体は、アニーリングプロセスの過程において、部分的に又は完全に蒸発させることができることを理解するであろう。

30

【0119】

アニーリング工程は、本インク組成物でコートされた基板を、当業者に公知の任意の方法を使用して加熱することにより、例えば、オープン中又はホットプレート上で加熱することにより行うことができる。アニーリングを、不活性環境、例えば、窒素雰囲気又は希ガス雰囲気、例えば、アルゴンガス等の下において行うことができる。アニーリングを、空気雰囲気において行うことができる。

40

【0120】

アニーリング時間は、アニーリング温度が維持される時間である。アニーリング時間は、約 5 ~ 約 40 分、典型的には、約 15 ~ 約 30 分である。

【0121】

一実施態様において、アニーリング温度は、約 250 ~ 約 300 °C、典型的には、150 ~ 約 250 °C である。

50

0 ~ 約 250 であり、アニーリング時間は、約 5 ~ 約 40 分、典型的には、約 15 ~ 約 30 分である。

【0122】

本開示は、本明細書に記載の方法により形成された正孔輸送薄膜に関する。

【0123】

可視光の透過性が重要であり、より大きい膜厚での良好な透過性（低い吸収）が、特に重要である。例えば、本開示の方法に従って製造された薄膜は、約 380 ~ 800 nm の波長を有する光の少なくとも約 85 %、典型的には、少なくとも約 90 % の透過率（典型的には、基板付きの状態を）を示すことができる。一実施態様において、透過率は、少なくとも約 90 % である。

10

【0124】

一実施態様において、本開示の方法に従って製造された薄膜は、約 5 nm ~ 約 500 nm、典型的には、約 5 nm ~ 約 150 nm、より典型的には、約 50 nm ~ 120 nm の厚みを有する。

【0125】

一実施態様において、本開示の方法に従って製造された薄膜は、少なくとも約 90 % の透過率を示し、約 5 nm ~ 約 500 nm、典型的には、約 5 nm ~ 約 150 nm、より典型的には、約 50 nm ~ 120 nm の厚みを有する。一実施態様において、本開示の方法に従って製造された薄膜は、少なくとも約 90 % の透過率（%T）を示し、約 50 nm ~ 120 nm の厚みを有する。

20

【0126】

本明細書に記載の薄膜の、本明細書において  $n$  値と称する屈折率は、約 380 ~ 800 nm の波長を有する光により測定された場合、約 1.500 ~ 約 1.700、典型的には、約 1.510 ~ 約 1.690、より典型的には、約 1.520 ~ 約 1.660 である。

【0127】

本開示の方法に従って製造された薄膜は、基板（場合により、電極、又は最終的なデバイスの電子特性を改善するのに使用される更なる層を含有する）上に形成することができる。得られた薄膜は、1つ以上の有機溶媒（これは、デバイスの製造中に、後からコートされ又は堆積される層のためのインクにおける液状担体として使用される溶媒でありうる）に対し抵抗性であってよい。薄膜は、例えば、トルエン（これは、デバイスの製造中に、後からコートされ又は堆積される層のためのインクにおける溶媒でありうる）に対し抵抗性であってよい。

30

【0128】

また、本開示は、本明細書に記載の方法に従って製造された薄膜を含むデバイスに関する。本明細書に記載のデバイスは、当技術分野において公知の方法により製造することができる。同方法は、例えば、溶液処理を含む。インクは、塗工することができ、溶媒は、標準的な方法により除去することができる。本明細書に記載の方法に従って製造された薄膜は、デバイスにおける HIL 及び/又は HTL 層であることができる。

【0129】

方法は、当技術分野において公知であり、例えば OLED 及び OPV デバイスを初めとする、有機電子デバイスを製造するのに使用することができる。当技術分野において公知の方法が、輝度、効率、及び寿命を測定するのに使用することができる。有機発光ダイオード（OLED）は、例えば、米国特許第 4,356,429 号及び同第 4,539,507 号（Kodak）に記載されている。光を発する導電性ポリマーは、例えば、米国特許第 5,247,190 号及び同第 5,401,827 号（Cambridge Display Technologies）に記載されている。デバイスアーキテクチャ、物理原理、溶液処理、多層化、ブレンド、ならびに化合物の合成及び配合は、Kraft et al., 「Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light,」 Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 402-428 に記載されている。同文献は、その全体が参照により組み入れられる。

40

【0130】

50



当技術分野において公知であり、市販されている発光素子を使用することができ、これには、Sumation、Merck Yellow、Merck Blue、American Dye Sources (ADS)、Kodak (例えばA1Q3等)及びAldrichからさえ入手できる化合物のような、種々の導電性ポリマーならびに有機分子、例えばBEHP-PPVが含まれる。このような有機エレクトロルミネッセント化合物の例は、

(i) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びフェニレン部分における種々の位置で置換されているその誘導体；

(ii) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びビニレン部分における種々の位置で置換されているその誘導体；

(iii) ポリ(p-フェニレンビニレン)及びフェニレン部分における種々の位置で置換されており、ビニレン部分における種々の位置でも置換されているその誘導体；

(iv) ポリ(アリーレンビニレン)であって、アリーレンが、例えば、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾール等の部分であることができるポリ(アリーレンビニレン)；

(v) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)にある通りであることができ、アリーレンにおける種々の位置に置換基を更に有するポリ(アリーレンビニレン)の誘導体；

(vi) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)にある通りであることができ、ビニレンにおける種々の位置に置換基を更に有するポリ(アリーレンビニレン)の誘導体；

(vii) ポリ(アリーレンビニレン)の誘導体であって、アリーレンが、上記(iv)にある通りであることができ、アリーレンにおける種々の位置に置換基及びビニレンにおける種々の位置に置換基を更に有するポリ(アリーレンビニレン)の誘導体；

(viii) アリーレンビニレンオリゴマー、例えば、(iv)、(v)、(vi)、及び(vii)におけるものと、非共役オリゴマーとのコポリマー；ならびに

(ix) ポリ(p-フェニレン)及びフェニレン部分における種々の位置で置換されているその誘導体(ラダーポリマー誘導体、例えば、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)等を含む)；

(x) ポリ(アリーレン)であって、アリーレンが、ナフタレン、アントラセン、フリレン、チエニレン、オキサジアゾール等の部分であることができるポリ(アリーレン)及びアリーレン部分における種々の位置で置換されているその誘導体；

(xi) オリゴアリーレン、例えば、(x)におけるものと、非共役オリゴマーとのコポリマー；

(xii) ポリキノリン及びその誘導体；

(xiii) ポリキノリンと、例えば、溶解性を提供するためのアルキル又はアルコキシ基でフェニレンに置換されているp-フェニレンとのコポリマー；ならびに

(xiv) 剛直棒状ポリマー、例えば、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスチアゾール)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンズイミダゾール)、及びそれらの誘導体；

(xv) ポリフルオレンポリマー及びポリフルオレン単位とのコポリマーを含む。

#### 【0131】

好ましい有機発光ポリマーは、緑、赤、青もしくは白色の光を発するSUMATION Light Emitting Polymers (「LEP」)又はそのファミリー、コポリマー、誘導体、又はそれらの混合物を含む。SUMATION LEPは、SUMATION KKから入手できる。他のポリマーは、Covion Organic Semiconductors GmbH, Frankfurt, Germany (現在は、Merck (登録商標)により買収済み)から入手できるポリスピロフルオレン様ポリマーを含む。

#### 【0132】

あるいは、ポリマー以外では、蛍光又はリン光を発する有機小分子は、有機エレクトロルミネッセント層として機能することができる。小分子の有機エレクトロルミネッセント

10

20

30

40

50

化合物の例は、(i) トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq)；(ii) 1,3-ビス(N,N-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4-オキシダゾール(OXD-8)；(iii) -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリナト)アルミニウム；(iv) ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム；(v) ビス(ヒドロキシベンゾキノリナト)ベリリウム(BeQ2)；(vi) ビス(ジフェニルビニル)ピフェニレン(DPVBI)；及び(vii) アリールアミン-置換されているジスチリルアリーレン(DSAアミン)を含む。

#### 【0133】

このようなポリマー及び小分子化合物は、当技術分野において周知であり、例えば、米国特許第5,047,687号に記載されている。

#### 【0134】

本デバイスは、多くの場合において、例えば、溶液又は真空処理、ならびに、印刷及びパターンニング処理により調製することができる多層構造を使用して製造することができる。特に、本組成物が正孔注入層として使用するために配合されている、正孔注入層(HIL)について本明細書に記載の実施態様の使用を、効果的に行うことができる。

#### 【0135】

デバイスにおけるHILの例は、

1) PLED及びSMOLEDを含めたOLEDにおける正孔注入(例えば、PLEDにおけるHILについて、共役が炭素又はケイ素原子を含む全ての分類の共役ポリマーエミッタを使用することができる。SMOLEDにおけるHILについて、下記のもの为例となる。蛍光エミッタを含有するSMOLED、リン光エミッタを含有するSMOLED、HIL層に加えて1つ以上の有機層を含むSMOLED、及び小分子層が溶液もしくはエアロゾル噴霧又は任意の他の処理法から処理されるSMOLED。加えて、他の例は、 dendritic またはオリゴマー有機半導体系OLEDにおけるHIL、HILが電荷注入を改変するのに又は電極として使用される二極性発光FETにおけるHILを含む)；

2) OPVにおける正孔抽出層；

3) トランジスタにおけるチャネル材料；

4) トランジスタ、例えば、論理ゲートの組み合わせを含む回路におけるチャネル材料；

5) トランジスタにおける電極材料；

6) キャパシタにおけるゲート層；

7) ドーピングレベルの改変が、知覚される種の導電性ポリマーとの会合により達成される化学センサ；

8) バッテリーにおける電極又は電解質材料；を含む。

#### 【0136】

各種の光活性層を、OPVデバイスに使用することができる。光電池デバイスは、例えば、米国特許第5,454,880号；同第6,812,399号；及び同第6,933,436号に記載された導電性ポリマー等と混合させたフラーレン誘導体を含む光活性層により作製することができる。光活性層は、導電性ポリマーのブレンド、導電性ポリマーと半導体ナノ粒子とのブレンド、小分子、例えば、フタロシアニン、フラーレン、及びポルフィリンの二重層を含むことができる。

#### 【0137】

一般的な電極化合物及び基板ならびに封止化合物を使用することができる。

#### 【0138】

一実施態様において、カソードは、Au、Ca、Al、Ag、又はそれらの組み合わせを含む。一実施態様において、アノードは、酸化インジウムスズを含む。一実施態様において、発光層は、少なくとも1つの有機化合物を含む。

#### 【0139】

界面変性層(例えば、中間層等)及び光学スペーサ層を使用することができる。

## 【 0 1 4 0 】

電子輸送層を使用することができる。

## 【 0 1 4 1 】

また、本開示は、本明細書に記載のデバイスを製造する方法に関する。

## 【 0 1 4 2 】

一実施態様において、デバイスを製造する方法は、基板を提供することと、透明導電体、例えば、酸化インジウムスズ等をこの基板上に積層することと、本明細書に記載のインク組成物を提供することと、このインク組成物を透明導電体上に積層して、正孔注入層又は正孔輸送層を形成することと、活性層を正孔注入層又は正孔輸送層（H T L）上に積層することと、カソードを活性層上に積層することを含む。

10

## 【 0 1 4 3 】

本明細書に記載のように、基板は、可撓性又は強直であることができ、有機又は無機であることができる。適切な基板化合物は、例えば、ガラス、セラミック、金属、及びプラスチックフィルムを含む。

## 【 0 1 4 4 】

別の実施態様では、デバイスを製造する方法は、本明細書に記載のインク組成物を、O L E D、光電池デバイス、E S D、S M O L E D、P L E D、センサ、スーパーキャパシタ、カチオントランスデューサ、薬剤放出デバイス、エレクトロクロミックデバイス、トランジスタ、電界効果トランジスタ、電極改質剤、有機電界トランジスタ用の電極改質剤、アクチュエータ、又は透明電極におけるH I L又はH T L層の一部として塗工することを含む。

20

## 【 0 1 4 5 】

インク組成物を積層してH I L又はH T L層を形成することは、当技術分野において公知の方法により行うことができる。同方法は、例えば、スピンキャスト、スピンコート、ディップキャスト、ディップコート、スロットダイコート、インクジェット印刷、グラビアコート、ドクターブレード、及び、例えば、有機電子デバイスの製造について当技術分野において公知の任意の他の方法を含む。

## 【 0 1 4 6 】

一実施態様において、H I L層は熱アニーリングされる。一実施態様において、H I L層は、約25 ~ 約300、典型的には、150 ~ 約250の温度で熱アニーリングされる。一実施態様において、H I L層は、約25 ~ 約300、典型的には、150 ~ 約250の温度で、約5 ~ 約40分間、典型的には、約15 ~ 約30分間熱アニーリングされる。

30

## 【 0 1 4 7 】

本開示に従って、約380 ~ 800 nmの波長を有する光の少なくとも約85%、典型的には、少なくとも約90%の透過率（典型的には、基板を含む）を示すことができる、H I L又はH T Lを調製することができる。一実施態様において、透過率は、少なくとも約90%である。

## 【 0 1 4 8 】

一実施態様において、H I L層は、約5 nm ~ 約500 nm、典型的には、約5 nm ~ 約150 nm、より典型的には、約50 nm ~ 120 nmの厚みを有する。

40

## 【 0 1 4 9 】

一実施態様において、H I L層は、少なくとも約90%の透過率を示し、約5 nm ~ 約500 nm、典型的には、約5 nm ~ 約150 nm、より典型的には、約50 nm ~ 120 nmの厚みを有する。一実施態様において、H I L層は、少なくとも約90%の透過率（% T）を示し、約50 nm ~ 120 nmの厚みを有する。

## 【実施例】

## 【 0 1 5 0 】

本開示のインク、方法及びプロセス、薄膜、ならびにデバイスは、下記の非限定的な実施例により更に例示される。

50

## 【 0 1 5 1 】

実施例 1 . 非水性 ( N Q ) インク組成物の調製

下記実施例に使用された成分を、表 1 にまとめる。

## 【 0 1 5 2 】

## 【表 1】

表 1 . 成分の概要

ポリマー A	テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートドーピングされたポリ ( 3 , 4 - ジ B E E T )	10
ポリマー B	テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートドーピングされたポリ ( 3 , 4 - ジ P P T )	
AP21	アニソール : 3 - メトキシプロピオニトリルブレンド (重量比 2 : 1)	
NMP	N - メチルピロリジノン	
PixClear (商標) PA	非反応性有機キャッピング剤を含む $ZrO_2$ ナノ粒子 (プロピレングリコールメチルエーテルアセタート中の 50 wt% 分散液) ; Pixelligent から入手	20
PixClear (商標) PB	反応性有機キャッピング剤を含む $ZrO_2$ ナノ粒子 (プロピレングリコールメチルエーテルアセタート中の 50 wt% 分散液) ; Pixelligent から入手	
PixClear (商標) PM	反応性有機キャッピング剤を含む $ZrO_2$ ナノ粒子 (プロピレングリコールメチルエーテルアセタート中の 50 wt% 分散液) ; Pixelligent から入手	30
PixClear (商標) PN	非反応性有機キャッピング剤を含む $ZrO_2$ ナノ粒子 (プロピレングリコールメチルエーテルアセタート中の 50 wt% 分散液) ; Pixelligent から入手	
PixClear (商標) PG	非反応性有機キャッピング剤を含む $ZrO_2$ ナノ粒子 (プロピレングリコールメチルエーテルアセタート中の 50 wt% 分散液) ; Pixelligent から入手	40

## 【 0 1 5 3 】

ベース混合物を、ドーブされたポリマー含量がベース混合物の総量に対して約 2 . 5 wt % となるように、ドーブされたポリマーを 1 つ以上の溶媒中に溶解させ又は分散させることにより調製した。製造されたベース混合物を、下記表 2 にまとめる。

## 【 0 1 5 4 】

## 【表 2】

表 2. ベース混合物 (2. 5wt% ドーピングされたポリマー)

ベース混合物	ドーピングされた ポリマー	溶媒
1	ポリマー A	AP21
2	ポリマー B	AP21
3	ポリマー B	NMP

10

## 【0155】

ZrO<sub>2</sub> ストック混合物を、ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子含量が ZrO<sub>2</sub> ストック混合物の総量に対して、約 2. 5wt% となるように、ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の市販の分散液を AP21 又は NMP のいずれかで希釈することにより調製した。製造された ZrO<sub>2</sub> ストック混合物を、下記表 3 にまとめる。

## 【0156】

## 【表 3】

表 3. ZrO<sub>2</sub> ストック混合物 (2. 5wt% ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子含量)

20

ZrO <sub>2</sub> ストック混合物	市販の分散液	希釈溶媒
1	PixClear (商標) PA	AP21
2	PixClear (商標) PB	AP21
3	PixClear (商標) PM	AP21
4	PixClear (商標) PN	AP21
5	PixClear (商標) PG	AP21
6	PixClear (商標) PA	NMP
7	PixClear (商標) PB	NMP
8	PixClear (商標) PM	NMP
9	PixClear (商標) PN	NMP
10	PixClear (商標) PG	NMP

30

## 【0157】

表 3 にまとめられた ZrO<sub>2</sub> ストック混合物はいずれも、1 週間後及び 1 か月後においても透明で、粒子の形成がなく過性であった。

40

## 【0158】

所望のドーピングされたポリマー / ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子含量 (NQ インクの総量に対する wt% で表現) 及び所望の ZrO<sub>2</sub> 固形分 % が達成されるように、一定量のベース混合物を、一定量の ZrO<sub>2</sub> 混合物 (溶媒又は溶媒ブレンドがベース混合物と同じ) と混合することにより、本発明の NQ インクを調製した。本明細書で使用する場合、ZrO<sub>2</sub> 固形分 % は、ドーピングされたポリマーと ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子を合わせた重量に対する、ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の重量 % を意味する。形成された全ての NQ インクはいずれも、1 週間後にも安定であり、目視観察による判定では、粒子の形成がなく、0. 45 μm PTFE フィルタで容易にろ

50

過された。製造された本発明のNQインクを、以下の表4にまとめる。

【0159】

【表4】

表4. 本発明のNQインク

NQ インク	使用され たベース 混合物	使用されたZ rO <sub>2</sub> ストッ ク混合物	ドーピングされたポリ マー／ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子 含量(%)	ZrO <sub>2</sub> 固形 分%
1	1	1	2.5	50
2	1	2	2.5	50
3	1	3	2.5	50
4	1	4	2.5	50
5	1	5	2.5	50
6	2	1	15	87
7	2	2	15	87
8	2	3	15	87
9	2	4	15	87
10	2	5	15	87
11	2	1	9	75
12	2	2	9	75
13	2	3	9	75
14	2	4	9	75
15	2	5	9	75
16	2	1	6	67
17	2	2	6	67
18	2	3	6	67
19	2	4	6	67
20	2	5	6	67
21	2	1	2.5	50
22	2	2	2.5	50
23	2	3	2.5	50
24	2	4	2.5	50
25	2	5	2.5	50
26	2	1	2.5	25
27	2	2	2.5	25

10

20

30

40

50

28	2	3	2.5	25
29	2	4	2.5	25
30	2	5	2.5	25
31	3	1	2.5	50
32	3	2	2.5	50
33	3	3	2.5	50
34	3	4	2.5	50
35	3	5	2.5	50

10

## 【 0 1 6 0 】

## 実施例 2 . 薄膜の形成及び特性

標準的な薄膜処理条件を使用して、すなわち、Laurel スピンコーターを 2 0 0 0 rpm で 9 0 秒間使用してスピンコートし、ホットプレート上において 2 0 0 で 3 0 分間アニーリングして、薄膜を形成した。本発明の N Q インクで形成された薄膜の品質を、インライン画像及び 1 0 0 0 倍拡大での顕微鏡画像を使用して、この薄膜を、対応するベース混合物のみで形成された薄膜と比較することにより判定した。

20

## 【 0 1 6 1 】

ドーブされたポリマー /  $ZrO_2$  ナノ粒子含量が 2 . 5 % であり、 $ZrO_2$  固形分 % が 5 0 % である実施例 1 の 1 5 通りの本発明のインク ( N Q インク 1 ~ 5 、 2 1 ~ 2 5 、 及び 3 1 ~ 3 5 ) で形成された薄膜を評価した。以下の表 5 にまとめられた結果に示されたように、N Q インク 1 ~ 5 で形成された薄膜は、幾らかの粒子形成を示し、N Q インク 3 1 ~ 3 5 で得られた薄膜は、多くの粒子及び相分離を示す。N Q インク 2 1 ~ 2 5 から、ナノ粒子を含まないベース混合物で製造された薄膜と同等の薄膜が形成された。薄膜厚は、約 3 0 ~ 4 0 nm であった。同膜厚は、ベース混合物で製造された薄膜と同様である。N Q インク 1 ~ 5 、 2 1 ~ 2 5 、 及び 3 1 ~ 3 5 で形成された薄膜の 1 0 0 0 倍拡大での画像を、図 1 に示す。

30

## 【 0 1 6 2 】

## 【表 5】

表 5. 薄膜品質

NQインク	薄膜品質
1	O
2	O
3	X
4	X
5	O
21	O
22	O
23	O
24	O
25	O
31	XX
32	XX
33	XX
34	XX
35	X

○：良好

×：多くの粒子

××：多くの粒子及び相分離

## 【0163】

薄膜形成及び特性における  $ZrO_2$  固形分 % の効果を調査した。標準的な薄膜処理条件を使用して、NQインク 6 ~ 30 で薄膜を製造し、評価した。高い  $ZrO_2$  固形分 % ( 50 % 超、例えば、67 %、75 %、及び 87 % ) で形成された薄膜は、相分離及び多くの粒子を示した。25 % 及び 50 %  $ZrO_2$  固形分 % を有する NQインクである NQインク 26 ~ 30 及び 21 ~ 25 それぞれから、ナノ粒子を含まない対応するベース混合物で製造された薄膜と同等の薄膜が得られた。NQインク 6 ~ 30 で形成された薄膜の 1000 倍拡大での画像を、図 2 に示す。

## 【0164】

また、薄膜厚、透過率、及び吸収スペクトルを、NQインク 6 ~ 30 で製造された薄膜について決定した。より高いドーピングされたポリマー /  $ZrO_2$  ナノ粒子含量を伴う、より高い  $ZrO_2$  固形分 % ( 87 % 及び 75 % ) は、より厚い薄膜 ( 97 及び 175 nm ) を与えるが、吸収スペクトルにおいて脱ドーピングを示し、厚い薄膜 ( 97 及び 175 nm ) については有望であるものの、その透過率 ( 80 ~ 87 % ) は、90 % 超の透過率要求を満たさなかった。 $ZrO_2$  固形分 % ( 65 % ) が中程度の薄膜は、良好な透過率を有したが、薄膜形成中に脱ドーピングが生じ、薄膜品質は、良好ではなかった。 $ZrO_2$  固形分 % ( 25 % 及び 50 % ) の低い薄膜は、対応するナノ粒子を含まないインクで製造された薄膜と比較して、良好な薄膜品質及び厚みを有し、透過率は 90 % 超であり、薄膜形成中に脱ドーピングが生じなかった。25 % 及び 50 %  $ZrO_2$  インクで製造された薄膜の特

10

20

30

40

50



性は同様であった。結果を、以下の表 6 にまとめる。

【 0 1 6 5 】

【表 6】

表 6.

ZrO <sub>2</sub> 固形分%	87%	75%	67%	50%	25%
ドーピングされたポリマー／ ZrO <sub>2</sub> ナノ粒子含量 (%)	15%	9%	6%	2.5%	2.5%
薄膜形成	X	X	X	O	O
脱ドーピング	発生	発生	発生	発生せず	発生せず
T% (550nm)	81	85	92	97	96
T% (800nm)	87	86	90	94	92
厚み (nm)	175	97	45	30	40

×：相分離

○：良好

【 0 1 6 6 】

NQインク 21～25 で製造された 50% ZrO<sub>2</sub> 薄膜の間で、仕事関数を、AC2 を使用して測定した。その値は、NQインク 21 で製造された薄膜についての - 5.09 eVを除いて、約 - 5.25 eVであった。この値は、対応するベース混合物 2 で製造された薄膜の値と同等である。NQインク 22 及び 25 で製造された薄膜の抵抗率を測定した。その値は、約  $1 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  であった。この値は、対応するベース混合物 2 で製造された薄膜の値（典型的には数百  $\cdot \text{cm}$ ）より非常に高かった。測定された抵抗率は表面抵抗率であった。このことは、ZrO<sub>2</sub> 粒子が薄膜表面にあり、抵抗率を劇的に増大させることを示す。

【 0 1 6 7 】

本発明の NQインク 22 で製造された薄膜の、可視スペクトル範囲における屈折率（本明細書においては n 値と称する）及び消光係数（本明細書においては k 値と称する）を、対応するナノ粒子を含まないインクであるベース混合物 2 で製造された薄膜と比較した。本発明の NQインク 22 で製造された薄膜及び対応するナノ粒子を含まないインクであるベース混合物 2 で製造された薄膜についての n 値の比較を、図 3 に示す。本発明の NQインク 22 で製造された薄膜及び対応するナノ粒子を含まないインクであるベース混合物 2 で製造された薄膜についての k 値の比較を、図 4 に示す。図 3 に示されたように、薄膜への ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入により、屈折率の増大がもたらされる。HIL の屈折率の増大は、光取出し層を有する高効率の OLED スタック、特に、OLED 照明用途でしばしば必要とされる。可視光の範囲（400～800nm）における、ベース混合物 2 で製造された薄膜との比較において、本発明の NQインク 22 で製造された薄膜の屈折率（n 値）は、0.2～0.3 増大する。その消光係数（k 値）は、0.1～0.37 減少する。結果を、表 7 にまとめる。

【 0 1 6 8 】

【表 7】

表 7.

波長	屈折率 (n 値)			吸光係数 (k 値)		
	ベース 混合物 2	NQ イン ク 2 2	n 値 変化	ベース 混合物 2	NQ イン ク 2 2	k 値 変化
401 nm	1.437	1.658	+0.221	0.013	0.027	+0.014
500 nm	1.266	1.596	+0.330	0.165	0.057	-0.108
801 nm	1.308	1.529	+0.221	0.522	0.147	-0.375

10

## 【 0 1 6 9 】

## 実施例 4 . 単極性デバイスの製造及び検査

本明細書に記載の単極性の単電荷キャリアデバイスを、ガラス基板上に堆積させた酸化インジウムスズ (ITO) 表面上に作製した。ITO 表面を、予めパターニングして、ピクセル面積  $0.05 \text{ cm}^2$  を画定した。HIL インク組成物を基板上に堆積させる前に、基板の事前調整を行った。まず、デバイス基板を、種々の溶液又は溶媒中での超音波処理により洗浄した。デバイス基板を、希釈石鹼液、続けて、蒸留水、ついで、アセトン、及びついで、イソプロパノール中で、それぞれ約 20 分間超音波処理した。この基板を、窒素気流下で乾燥させた。ついでその後、デバイス基板を、 $120^\circ\text{C}$  に設定した真空オーブンに移し、使用できるようになるまで、(窒素パージによる) 部分的真空下に維持した。このデバイス基板を、使用直前に、300 W で動作する UV - オゾンチャンバ中において、20 分間処理した。

20

## 【 0 1 7 0 】

HIL インク組成物を ITO 表面上に堆積させる前に、インク組成物を、PTFE  $0.45 \mu\text{m}$  フィルタでろ過する。

## 【 0 1 7 1 】

HIL を、デバイス基板上にスピコートにより形成した。一般的には、パターニングされた ITO 基板上でのスピコート後の HIL の厚みは、複数のパラメータ、例えば、スピ速度、スピ時間、基板サイズ、基板表面の質、及びスピコーターの設計により決定される。特定の層厚を得るための一般的な規則は、当業者に公知である。スピコート後、HIL 層を、ホットプレート上で、典型的には、 $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  の温度 (アニーリング温度) において、15 ~ 30 分間乾燥させた。

30

## 【 0 1 7 2 】

ついで、本発明の HIL 層を含む基板を、真空チャンバに移した。同真空チャンバにおいて、デバイススタックの残りの層を、物理的蒸着により堆積させた。

## 【 0 1 7 3 】

コーティング及び乾燥プロセスにおける全ての工程を、特に断りない限り、不活性雰囲気で行う。

40

## 【 0 1 7 4 】

N, N' - ビス (1 - ナフタレニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (NPB) を、正孔輸送層として、HIL の上面上に堆積させ、続けて、金 (Au) 又はアルミニウム (Al) カソードを堆積させた。単極性デバイス用の典型的なデバイススタックは、ターゲット薄膜厚を含めて、ITO ( $220 \text{ nm}$ ) / HIL ( $100 \text{ nm}$ ) / NPB ( $150 \text{ nm}$ ) / Al ( $100 \text{ nm}$ ) である。これは HIL の、HTL への正孔のみの注入効率を研究する単極性デバイスである。

## 【 0 1 7 5 】

単極性デバイスは、ガラス基板上にピクセルを含む。ガラス基板の電極は、このデバイスの封止領域の外側に伸びており、この封止領域は、ピクセルの発光部分を含む。各ピク

50

セルの典型的な面積は、 $0.05\text{ cm}^2$ である。電極を、電流ソースメータ、例えばKeithley 2400ソースメータと接触させた。ITO電極にはバイアスを印加し、一方、金又はアルミニウム電極を接地した。これにより、このデバイス内への、正に帯電したキャリア（正孔）のみの注入がもたらされる（正孔オンリーデバイス又はHOD）。

【0176】

5種類の異なる本発明のNQインク（NQインク21～25）で製造されたHILを、正孔オンリーデバイスにおいてスクリーニングした。また、比較用HIL薄膜として、ナノ粒子を含まないベース混合物2（BM2）で薄膜を製造した。図5は、列記されたインクで調製された種々のHIL層を有するHODデバイスの電流 - 電圧依存性を示す。本発明のインクで調製されたHILのリーク電流はいずれも、BM2で製造された比較用HILと同程度に低かった。ただし、留意すべきことに、本発明のHILについて、順バイアスで、比較用デバイスに比較して低い電流が観察された。

10

【0177】

図6は、列記されたインクで調製された種々のHILを有するHODデバイスにおける、 $10\text{ mA/cm}^2$ での電圧を示す。NQインク22で調製されたHILは、最も良好な電圧（インク21～25の中で最低の、 $10\text{ mA/cm}^2$ でのV）及びデータにおける最小の偏差を示した。

【0178】

実施例5．OLEDデバイスの製造及び特徴決定

ドーブされたポリマーと $\text{ZrO}_2$ ナノ粒子との比がそれぞれ75：25及び50：50の、2つの本発明のNQ HILインク27及び22でHILを調製し、緑色PHOLEDデバイスにおいてスクリーニングした。比較用HIL薄膜として、HILを、ベース混合物2（BM2）でも調製した。BM2は、ナノ粒子を含まない。

20

【0179】

以下に記載されたデバイス製造は、例示であることを意図しており、いかなる形であれ、本発明を前記製造方法、デバイスアーキテクチャ（順序、層数等）又は請求されたHIL材料以外の材料に限定することを意味しない。

【0180】

本明細書に記載のOLEDデバイスを、ガラス基板上に堆積させた酸化インジウムスズ（ITO）表面上に作製した。

30

【0181】

ITO表面を、予めパターニングして、ピクセル面積 $0.05\text{ cm}^2$ を画定した。NQインクを堆積させて基板上にHILを形成する前に、基板の事前調整を行った。まず、デバイス基板を、種々の溶液又は溶媒中での超音波処理により洗浄した。デバイス基板を、希釈石鹼液、続けて、蒸留水、ついで、アセトン、及びついで、イソプロパノール中で、それぞれ約20分間超音波処理した。この基板を、窒素気流下で乾燥させた。ついでその後、デバイス基板を、120に設定した真空オーブンに移し、使用できるようになるまで、（窒素バージによる）部分的真空下に維持した。このデバイス基板を、使用直前に、300Wで動作するUV - オゾンチャンバ中において、20分間処理した。

【0182】

40

HILインク組成物をITO表面上に堆積させる前に、インク組成物を、ポリプロピレン $0.2\text{ }\mu\text{m}$ フィルタでろ過した。

【0183】

HILを、デバイス基板上にNQインクをスピンコーティングして形成した。一般的には、パターニングされたITO基板上でのスピンコート後のHILの厚みは、複数のパラメータ、例えば、スピン速度、スピン時間、基板サイズ、基板表面の質、及びスピンコーターの設計により決定される。特定の層厚を得るための一般的な規則は、当業者に公知である。スピンコート後、HIL層を、ホットプレート上で、典型的には、 $150\sim 250$ の温度（アニーリング温度）において、15～30分間乾燥させた。

【0184】

50

ついで、本発明のH I L層を含む基板を、真空チャンバに移した。同真空チャンバにおいて、デバイススタックの残りの層を、物理的蒸着により堆積させた。

【0185】

コーティング及び乾燥プロセスにおける全ての工程を、特に断りない限り、不活性雰囲気下で行う。

【0186】

N, N' - ビス(1 - ナフタレニル) - N, N' - ビス(フェニル)ベンジジン(NPB)を、正孔輸送層として、H I Lの上面上に堆積させ、続けて、イリジウム系発光層、トリス(8 - ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(ALQ3)電子輸送及び発光層、ならびにカソードとしてLiF及びAlを堆積させた。ガラス上に予めパターニングしたITOは、アノードとして機能する。

10

【0187】

OLEDデバイスは、ガラス基板上にピクセルを含む。ガラス基板の電極は、このデバイスの封止領域の外側に伸びており、この封止領域は、ピクセルの発光部分を含む。各ピクセルの典型的な面積は、 $0.05\text{ cm}^2$ である。電極を、電流ソースメータ、例えばKeithley 2400ソースメータと接触させた。ITO電極にはバイアスを印加し、一方、アルミニウム電極を接地した。これにより、このデバイス内への、正に帯電したキャリア(正孔)及び負に帯電したキャリアの注入がもたらされ、これが励起子を形成し、光を生じさせる。この実施例では、H I Lは、電荷キャリアの発光層への注入を支援する。

20

【0188】

同時に、別のKeithley 2400ソースメータを使用して、大面積シリコンフォトダイオードを扱う。このフォトダイオードを、Keithley 2400ソースメータにより、ゼロボルトバイアスで維持する。これを、OLEDピクセルの発光領域の直下のガラス基板領域と直接接触するように設置する。フォトダイオードは、OLEDにより生成される光を収集し、この光を光電流に変換し、同光電流は、次に、ソースメータにより読み取られる。生じたフォトダイオード電流を、Minolta CS-200色彩色差計の助けを借りて校正することにより、光学単位(カンデラ/sq.メートル)で定量化する。

【0189】

デバイスの試験中に、OLEDピクセルを扱うKeithley 2400は、電圧掃引をデバイスに印加する。ピクセルを通過する得られた電流を測定する。同時に、OLEDピクセルを通過する電流は、光の生成をもたらし、ついで、フォトダイオードに接続された他のKeithley 2400による光電流読取りをもたらし。このため、ピクセルについての電圧 - 電流 - 光、即ちI V Lデータが生成される。

30

【0190】

図7は、2つの本発明のNQインク22及び27ならびにBM2で製造された緑色PHOLEDデバイスにおける外部量子効率(EQE)を示し、図8は、同デバイスにおける $10\text{ mA/cm}^2$ での電圧を示す。NQインク22で形成されたH I Lは、BM2で調製されたH I Lと比較して、平均10.5%の最大EQEを示した。しかし、NQインク22で形成されたH I Lは、BM2で形成されたH I Lの電圧より、約0.6 V高い電圧を示した。

40

【0191】

図9は、NQ H I Lインク22及び27で製造された緑色PHOLEDデバイスについての電流 - 電圧依存性を、BM2で製造されたデバイスのそれと比較して示す。結果から、インク22で製造されたH I Lが、高電流密度でのオーム損失を生じる高い抵抗率のために、わずかに低い電流を有することが確認される。

【0192】

図10は、NQ H I Lインク22及び27で製造された緑色PHOLEDデバイスにおけるEQEの輝度依存性を、BM2で製造されたデバイスのEQEのそれと比較して示す。インク22で製造されたH I Lは、広い輝度範囲にわたって、特に $10\text{ nit} \sim 100\text{ nit}$ での最も高いEQE及び高い輝度での低いロールオフを示すことが明らかに分かる

50

。

## 【 0 1 9 3 】

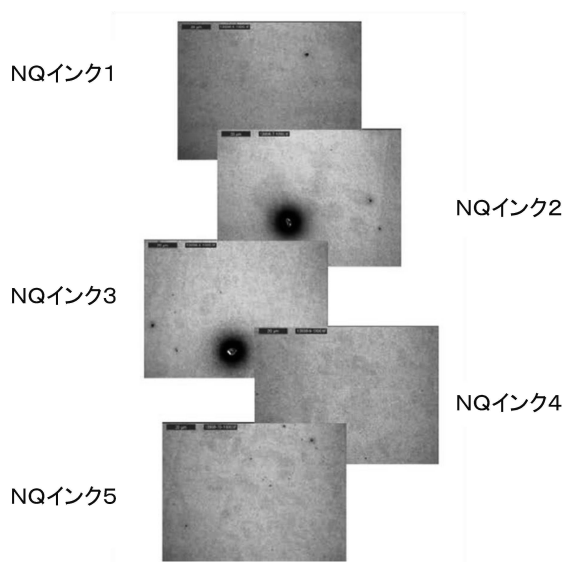
図 1 1 は、N Q H I L インク 2 2 及び 2 7 で製造された緑色 P H O L E D デバイスのエレクトロルミネッセンススペクトルを、B M 2 で製造されたデバイスのそれと比較して示す。B M 2 インクで製造された H I L を有する緑色デバイスは、大きなリーク電流により生じた可能性がある大きな赤色シフトを示した。

## 【 0 1 9 4 】

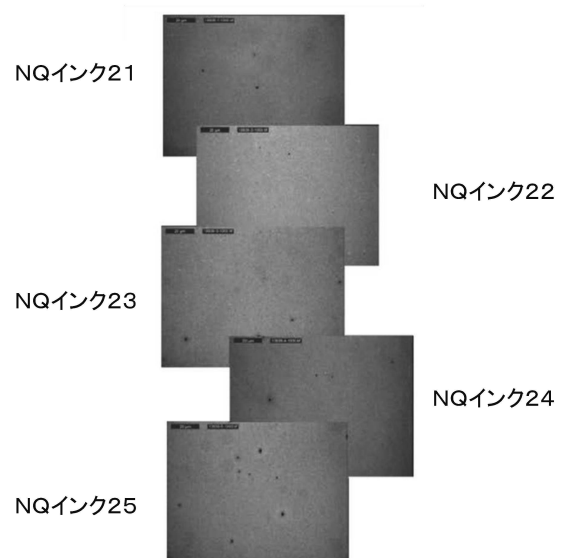
図 1 2 a は、N Q H I L インク 2 2 及び 2 7 で製造された緑色 P H O L E D デバイスにおける輝度減衰を、図 1 2 b は、同デバイスにおける電圧上昇を、B M 2 で製造されたデバイスのそれらと比較して示す。図 1 2 b から分かるように、N Q インク 2 7 で製造されたデバイスは、最も小さい電圧上昇を示した。

10

## 【 図 1 a 】



## 【 図 1 b 】

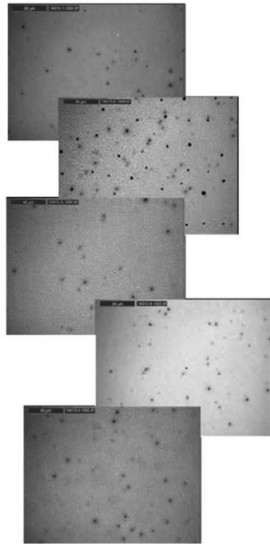


【図 1 c】

NQインク31

NQインク33

NQインク35



NQインク32

NQインク34

【図 2 a】

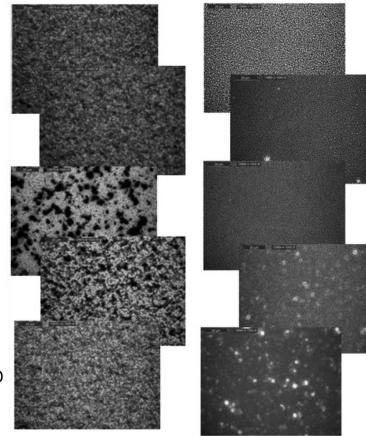
NQインク6

NQインク7

NQインク8

NQインク9

NQインク10



NQインク11

NQインク12

NQインク13

NQインク14

NQインク15

【図 2 b】

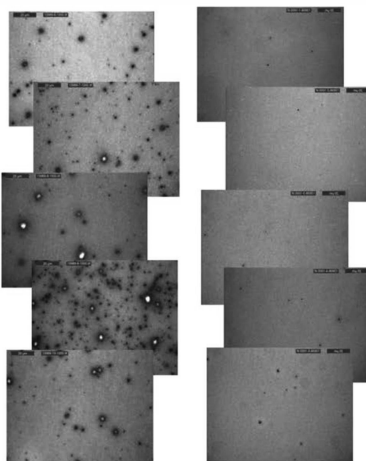
NQインク16

NQインク17

NQインク18

NQインク19

NQインク20



NQインク21

NQインク22

NQインク23

NQインク24

NQインク25

【図 2 c】

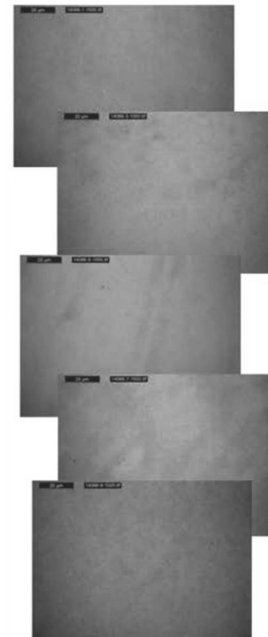
NQインク26

NQインク27

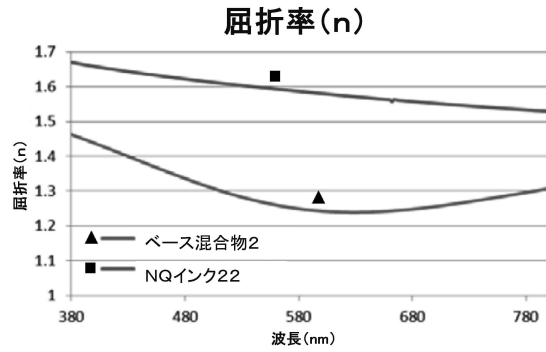
NQインク28

NQインク29

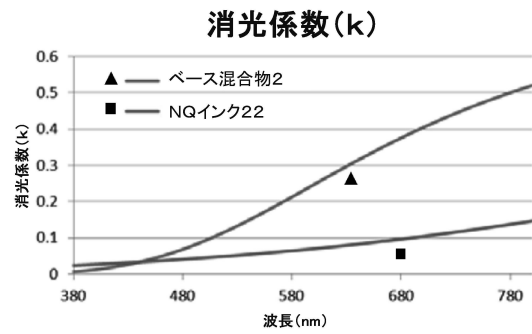
NQインク30



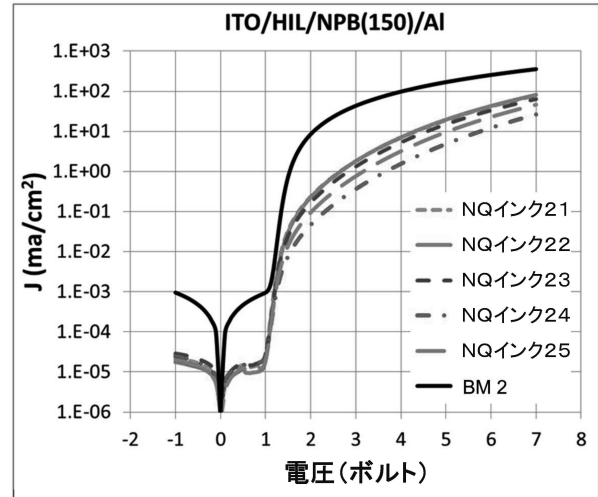
【図 3】



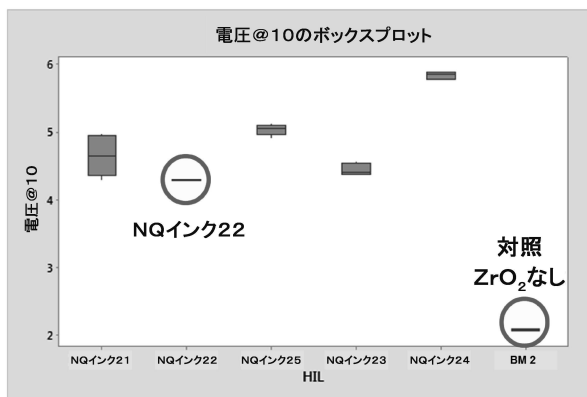
【図 4】



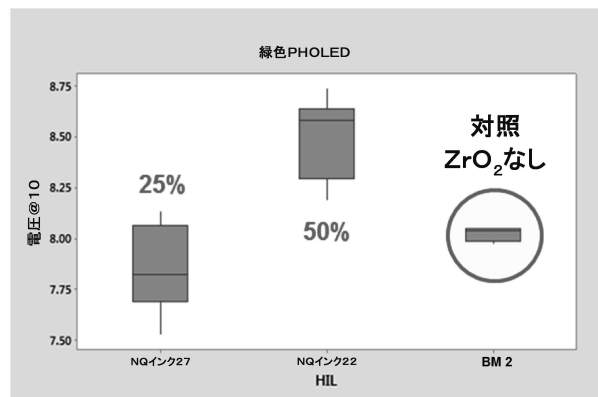
【図 5】



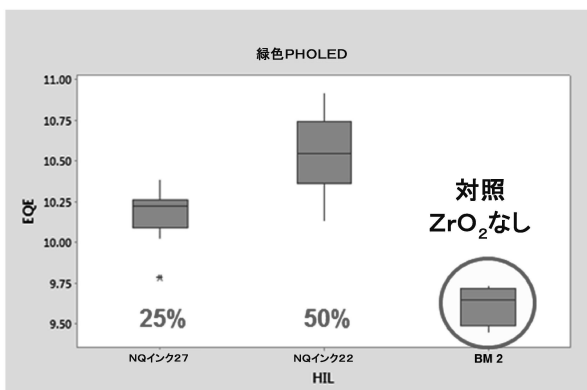
【図 6】



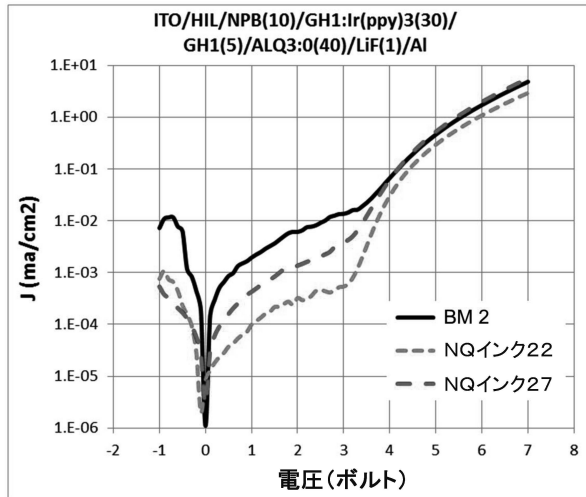
【図 8】



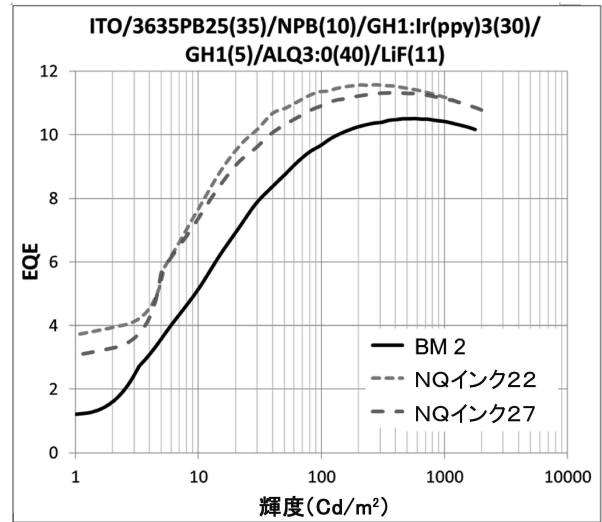
【図 7】



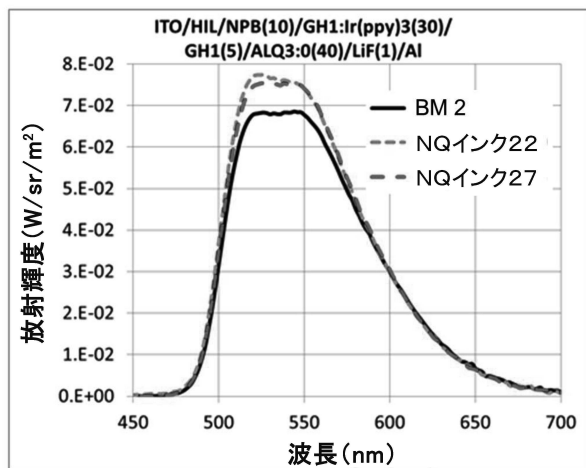
【図 9】



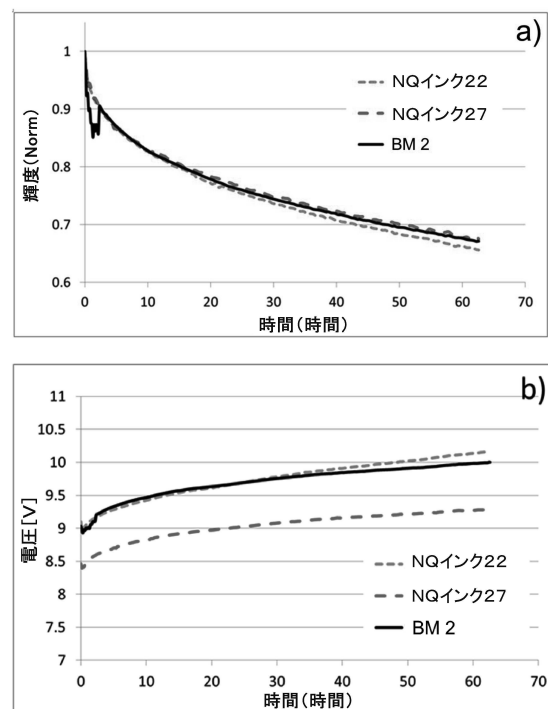
【図 10】



【図 11】



【図 12】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 L 51/46	(2006.01)	H 0 5 B	33/22	D
G 0 9 F 9/30	(2006.01)	H 0 5 B	33/22	C
		H 0 1 L	31/04	1 6 8
		H 0 1 L	31/04	1 5 2 C
		G 0 9 F	9/30	3 6 5

(72)発明者 ディファルコ, ローラ  
 アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 5 2 3 7、ピッツバーグ、イースト・パークハースト・ドライブ 8 6 5 9

(72)発明者 デカンボ, フロリアン  
 アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 5 2 3 8、ピッツバーグ、ウィリアム・ビット・ウェイ 2 1 8 0

(72)発明者 チェン, シレイ  
 アメリカ合衆国、イリノイ 6 0 0 9 0、ウィーリング、ロングエイカー・レーン 1 3 1 8

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0030789(US, A1)  
 特開2014-067503(JP, A)  
 国際公開第2013/178975(WO, A1)  
 特表2011-516695(JP, A)  
 特表2015-504446(JP, A)  
 国際公開第2011/052645(WO, A1)  
 米国特許出願公開第2013/0109813(US, A1)  
 特表2014-530940(JP, A)  
 特表2013-526636(JP, A)  
 特表2013-543654(JP, A)  
 特開2009-044105(JP, A)  
 特開2011-060518(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9  
 C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 3 0  
 H 0 1 L 5 1 / 5 0  
 H 0 1 L 2 7 / 3 2  
 H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )